FESTKÖRPER- UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ERDEN-III-HALOGENIDEN SOWIE CHALKOGENIDEN UND CHALKOGENIDHALOGENIDEN DES ALUMINIUMS

Peter Blees

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0023

FESTKÖRPER- UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ERDEN - III - HALOGENIDEN SOWIE CHALKOGENIDEN UND CHALKOGENIDHALOGENIDEN DES ALUMINIUMS

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Peter Blees

aus Köln

Düsseldorf

1985

Referent :	Prof. Dr. R. Kniep
Korreferent :	Prof. Dr. D. Mootz
Tag der mündlichen Prüfung :	16. 01. 1986

INHALTSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG		1
2.	ERDEN - III - HALOGENIDE AX_3 (A = Al, Ga, In ; X = Cl, Br, I)		2
	2.1	Präparative Aspekte	5
	2.2	Bekannte Kristallstrukturen	8
	2.3	Die quasibinären Systeme AlX_3' - AlX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I)	12
	2.4	Die quasibinären Systeme InX_3' - InX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I)	16
	2.5	Zur Polymorphie von InI_3	19
	2.5.1	Kristallzucht und Kristallstruktur von InI_2Br	20
	2.5.2	Die Kristallstruktur von α - InI_3	26
	2.6	Strukturanalytische Untersuchungen an $GaBr_3$	27
	2.6.1	Kristallzucht	27
	2.6.2	Strukturanalyse und Strukturbeschreibung	28
	2.7	Zur Polymorphie von $GaBr_3$	37
	2.8	Zusammenfassende Betrachtung	39
3.	ALUMINIUMCHALKOGENIDE		42
	3.1	Darstellung der Verbindungen Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te)	46
	3.2	Verbindungsbildung und Phasenbeziehungen im binären System Al - Se	51
	3.3	Das binäre System Al - Te	53
	3.3.1	Literaturübersicht und Diskussion	53
	3.3.2	Phasenbeziehungen im System Al - Te	56
	3.3.3	Charakterisierung der Phasen AlTe und Al_2Te_5	60
	3.3.4	Zur Polymorphie von Al_2Te_3	63
	3.3.4.1	Kubisches Al_2Te_3 ; Darstellung und Struktur	63
	3.3.4.2	α - Al_2Te_3 ; Kristallzucht und strukturanalytische Untersuchungen	65

3.3.4.3 ß - Al_2Te_3 ; Darstellung und Charakterisierung 71
3.4 Zusammenfassende Betrachtung 72

4. ALUMINIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE 73

4.1 Verbindungsbildung und Phasenbeziehungen in den quasibinären Systemen AlX_3 - Al_2Se_3 (X = Cl, Br, I) 77
4.2 Die quasibinären Schnitte AlX_3 - Al_2Te_3 (X = Cl, Br, I) 84
4.2.1 Phasenbeziehungen in den Systemen AlX_3 - Al_2Te_3 84
4.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Phasen AlTeX 87
4.2.3 Zur Dimorphie von AlTeCl 90
4.2.3.1 Kristallzucht von α - AlTeCl 91
4.2.3.2 Die Kristallstruktur von α - AlTeCl 92
4.3 Darstellung und Charakterisierung der Phasen AlSX (X = Cl, Br, I) 97
4.4 Zur thermischen Zersetzung der Phasen AlYX (Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I) 98
4.5 Zusammenfassende Betrachtung 101

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 104

6. ANHANG 107

6.1 Apparatives 107
6.2 Röntgenstrukturanalyse 108
6.3 Benutzte Rechenprogramme 110
6.4 Tabellen der Strukturamplituden 111
6.5 Röntgenpulverdiagramme 115
6.6 Literaturverzeichnis 127

1. EINLEITUNG

In den Kristallstrukturen der Erden - III - Halogenide, AX_3 (A = Al, Ga, In ; X = Cl, Br, I), sind die Halogenatome mit kubischer oder hexagonaler Schichtenabfolge etwa dichtest gepackt. Die Metallatome besetzen in geordneter Weise entweder tetraedrische oder oktaedrische Lücken und führen so zu Verbindungen, denen stärker kovalenter bzw. stärker ionischer Charakter zugeordnet wird. Tatsächlich entspricht jedoch die Verteilung der bisher bekannten Kristallstrukturen in der Gruppe der Erden - III - Halogenide nicht dem Gang der Elektronegativitätsdifferenzen, Radienverhältnisse und Schmelzpunkte.

Binäre Chalkogenide von Elementen der 3. Hauptgruppe sind nicht zuletzt wegen ihrer halbleitenden Eigenschaften von Interesse. Während Chalkogenide des Galliums und Indiums vom Typ A_2Y_3 (Y = S, Se, Te) strukturchemisch weitgehend untersucht sind, ist über entsprechende Verbindungen des Aluminiums - abgesehen von den Sulfiden (Flahaut (1952)) - nur wenig bekannt.

Nach der Mooser - Pearson - Beziehung (Mooser & Pearson (1957)) ist auch bei ternären Chalkogenidhalogeniden AYX (A = Al, Ga, In ; Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I) Halbleiterverhalten zu erwarten. Umfangreiche festkörper- und strukturchemische, sowie optische Untersuchungen an den entsprechenden Gallium- und Indiumverbindungen bestätigen diese Erwartung und führten hinsichtlich Verbindungsvielfalt, Phasenbeziehungen und Kristallstrukturen zu einem weitgehend abgerundeten Bild (Kniep & Wilms (1980), Kniep et al. (1981,1983), Wilms (1981, zit. Lit.), Kniep & Welzel (1985)). Im Gegensatz hierzu liegen bezüglich der Aluminiumchalkogenidhalogenide AlYX nur spärliche Informationen vor.

Die z.T. widersprüchlichen oder nur geringen Kenntnisse über kristalline Erden - III - Halogenide, Aluminiumchalkogenide (Al_2Y_3) und Aluminiumchalkogenidhalogenide (AlYX) veranlaßten zur vorliegenden Arbeit. Die Untersuchungen liegen im Bereich der Festkörper- und Strukturchemie, mit Schwerpunkten auf der Bestimmung von Phasengleichgewichten, der Durchführung von Kristallzuchtexperimenten sowie der strukturellen Charakterisierung der angesprochenen Verbindungen.

2. ERDEN - III - HALOGENIDE (AX_3 : A = Al, Ga, In ; X = Cl, Br, I)

$AlBr_3$, $GaCl_3$, GaI_3 und InI_3 bilden nach Renes & Mac Gillavry (1945), Wallwork & Worrall (1965) sowie Kniep et al. (1982) Inselstrukturen mit isolierten M_2X_6 - Bauelementen. AlI_3 kristallisiert in einer zu ß - SO_3 isotypen Kettenstruktur (Kniep et al. (1982)). Diesen kovalenten Strukturtypen ist tetraedrische Koordination der Metallatome gemeinsam. $AlCl_3$, $InCl_3$ und $InBr_3$ sind dagegen als ionische Schichtenstrukturen vom YCl_3 - Typ mit oktaedrischer Koordination der Kationen zu beschreiben (Ketelaar et al. (1947), Templeton & Carter (1954), Kniep & Wilms (1980)).

Die Schmelzen der Aluminium - III - Halogenide enthalten nach Gerding & Smit (1942), Harris et al. (1951) sowie Beattie et al. (1968) dimere Moleküle M_2X_6 . Gleiches gilt auch für die Schmelzen von $GaBr_3$, InI_3 und GaI_3 (Beattie et al. (1968)). Die genannten Untersuchungen belegen frühere Ergebnisse von Biltz & Voigt (1923), Klemm (1926) und Klemm & Tilk (1932), die insbesondere auf Messungen der Ionenleitfähigkeit und Dichtebestimmungen der festen und flüssigen Phasen von Aluminium-, Gallium- und Indium - III - Halogeniden basieren.

Neuere Messungen der Ionenleitfähigkeit an festem und flüssigem $AlCl_3$ (Semenenko & Naumova (1964)) belegen die von Biltz & Voigt (1923) erhaltenen Ergebnisse. Differenzthermoanalytische Untersuchungen an $AlCl_3$ (Semenenko & Naumova (1964)) zeigen in Aufheizphase vor dem Schmelzpunkt einen endothermen Effekt bei 140°C. Aufgrund der sich bei 140°C erhöhenden Ionenleitfähigkeit wird dieser thermische Effekt, gestützt durch temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen, einer Phasenumwandlung von $AlCl_3$ im festen Zustand zugeordnet. Die erhöhte Ionenleitfähigkeit bei Temperaturen oberhalb von 140°C wird in Anlehnung an ein Modell von Sasváry (1957) durch thermisch bedingte Übergänge der Metallatome aus oktaedrischen in tetraedrische Lücken der dichtest gepackten Anionenmatrix gedeutet. Am Schmelzpunkt ist dieser statistisch ablaufende Vorgang vollständig.

$GaCl_3$ und $GaBr_3$ zeigen nach Greenwood & Worrall (1957) bezüglich ihrer Ionenleitfähigkeit ein zu $AlCl_3$ analoges Verhalten. Ausgehend von Raumtemperatur wird bei Temperaturerhöhung ein Ansteigen der Ionenleitfähigkeit der kristallinen Phasen beobachtet. Ein plötzliches Absinken der Ionenleitfähigkeit dicht unterhalb des Schmelzpunktes von $GaCl_3$ und $GaBr_3$ läßt die Umwandlung einer ionischen Tieftemperaturphase in eine kovalente Hochtemperaturphase vermuten. Dieses im Hinblick auf die Kristallstruktur von $GaCl_3$ zunächst widersprüchliche Ergebnis wird von Wallwork & Worrall (1965) durch Fehlstellen in der Anionenmatrix und damit verbundene erhöhte Beweglichkeit der Halogenatome erklärt. Der niedrige Schmelzpunkt von $GaCl_3$ sowie die nur geringfügige Dichteänderung beim Übergang in die Schmelze werden als zusätzliche Indizien für den kovalenten Charakter der Verbindung dicht unterhalb des Schmelzpunktes genannt.

Nach Untersuchungen von Gynane & Worrall (1973) existiert auch eine rote Modifikation von InI_3 (s. Kap. 2.5), die sich bei 69°C in die bekannte gelbe Phase umwandelt. Ramanspektroskopische Untersuchungen lassen für die rote Modifikation eine oktaedrische Koordination der Indiumatome annehmen. Nach Fedorov & Malova (1975) ist die rote Phase bei Raumtemperatur stabil; die Umwandlungstemperatur in die gelbe Phase wird mit 40°C angegeben. Röntgenpulveruntersuchungen zeigen keine Strukturverwandtschaft des roten InI_3 mit $InBr_3$ bzw. $InCl_3$.

Thermoanalytische Untersuchungen der Systeme AlI_3 - $AlCl_3$ / $AlBr_3$ von Arkhipov et al. (1970) erbrachten keine Hinweise auf mögliche Polymorphie der Randphasen. Das System $AlCl_3$ - AlI_3 ist einfach eutektisch; das System $AlBr_3$ - AlI_3 wird mit lückenloser Mischkristallbildung und Schmelzminimum beschrieben. In diesem Zusammenhang ist allerdings zu berücksichtigen, daß $AlBr_3$ und AlI_3 zwar beide tetraedrische Koordination des Aluminiums aufweisen, nach den vorliegenden Strukturuntersuchungen jedoch nicht isotyp sind. Thermoanalytische Untersuchungen des Systems $AlBr_3$ - $AlCl_3$ von Pusin & Makuc (1938) beschränken sich auf die Bestimmung der Liquidus- und eines Teiles der Solidusverläufe. Das System ist einfach eutektisch mit einem begrenzten Mischkristallbereich auf der

Bromidseite. Bartal (1907) berichtet dagegen von einer in ziegelroten Blättchen kristallisierenden und bei 142 - 143°C schmelzenden Verbindung $AlCl_2Br$. Nach Corbett & Gregory (1953) kann diese Verbindung nur durch Überleiten von HCl über $AlBr_3$ erhalten werden, so daß anzunehmen ist, daß es sich um eine bezüglich des Systems $AlBr_3$ - $AlCl_3$ metastabile Phase handelt. Röntgenographisch ist Isotypie von $AlBrCl_2$ mit $AlCl_3$ nachzuweisen (Corbett & Gregory (1953)).

Thermoanalytische Untersuchungen der Systeme InX_3' - InX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I) sind bisher nicht durchgeführt worden.

Nach thermoanalytischen Untersuchungen der Systeme GaX_3' - GaX_3'' (X' = Cl, Br ; X'' = I) von Dudareva et al. (1977) ist das System $GaCl_3$ - GaI_3 einfach eutektisch mit begrenzter Mischkristallbildung im Bereich der Randkomponenten; das System $GaBr_3$ - GaI_3 wird mit lückenloser Mischkristallbildung und Schmelzminimum beschrieben. Beide Systeme weisen intermediäre Verbindungsbildung in Form einer peritektisch bei 32°C bzw. 40°C schmelzenden Phase $3GaCl_3 \cdot GaI_3$ bzw. $3GaBr_3 \cdot GaI_3$ auf. Das System $GaCl_3$ - $GaBr_3$ wurde thermoanalytisch bisher nicht untersucht.

Mit diesem Teil der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, den in der Literatur enthaltenen Hinweisen auf mögliche Polymorphie von Erden - III - Halogeniden nachzugehen. Da möglicherweise bisher nicht bekannte Modifikationen von Erden - III - Halogeniden durch Mischkristallbildung $AX'_{3-x}X''_x$ stabilisiert werden können, wurden in diesem Zusammenhang auch entsprechende quasibinäre Systeme untersucht. Ein weiteres Ziel war die Bestimmung der Kristallstruktur einer Modifikation von $GaBr_3$.

2.1 Präparative Aspekte

Im folgenden wird die Präparation und Identifizierung der zu den Untersuchungen benötigten Ausgangsverbindungen beschrieben. Die Einphasigkeit der Produkte wurde mit DTA- und Röntgenpulvermethoden überprüft.

$AlCl_3$: $AlCl_3$ wird unter inerten Bedingungen durch Überleiten eines trockenen Chlorwasserstoffstroms auf Aluminium (Riedel de Haen, 99%) bei ca. 400°C dargestellt. Das entstandene Produkt wird unter Vakuum in Glasampullen eingeschmolzen und zur Reinigung im Temperaturgefälle von 100°C auf Raumtemperatur sublimiert. Auf diese Weise hergestelltes $AlCl_3$ ist farblos; die Kristalle besitzen plattigen Habitus und hexagonale Tracht. Schmp. : 197°C, Palkin et al. (1962) : 197°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern von Ketelaar et al. (1947) berechneten Diagramm.

$AlBr_3$: Die Darstellung erfolgt unter inerten Bedingungen aus den Elementen (Brauer (1975)). In einem Reaktionskolben wird Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) vorgelegt, dem portionsweise flüssiges Brom (Merck, 99.5%) zugetropft wird. Nach Zugabe der stöchiometrischen Brommenge wird zur Vervollständigung der Reaktion kurzzeitig auf ca. 250°C erhitzt. Zur Reinigung wird das entstandene weiße Produkt im Temperaturgefälle von 80°C auf Raumtemperatur sublimiert. $AlBr_3$ ist farblos; die Kristalle zeigen plattigen Habitus und hexagonale Tracht. Schmp. : 97°C, Dudareva et al. (1975) : 98°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt keine gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern von Renes & Mac Gillavry (1945) berechneten Diagramm.

AlI_3 : Die Darstellung erfolgt durch Aufheizen (ca. 6°C/h) eines stöchiometrischen Gemisches aus Aluminiumgrieß und Iod (Merck, 99.5%) in einer evakuierten Quarzglasampulle auf ca. 80 - 100°C. Diese Temperatur wird ca. 12 Stunden gehalten. Zur Vervollständigung der Reaktion wird kurzfristig auf 300°C erhitzt und dann langsam

auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Reinigung wird das entstandene weiße Produkt im Temperaturgefälle von 180°C nach Raumtemperatur sublimiert. AlI_3 kristallisiert in farblosen Kristallen mit plattigem Habitus. Schmp. : 188°C, Wilson & Worrall (1968) : 189°C. Das Röntgenpulverdiagramm weist sehr gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern von Kniep et al. (1982) und Blees (1982) berechneten Diagramm auf.

$InCl_3$: Um vorhandene Feuchtigkeit aus $InCl_3$ (Ventron, ultrapure) zu entfernen, wird die Substanz ca. 2 Tage unter Normaldruck bei 400°C behandelt. Die Reinigung (Abtrennung von durch Dehydratisierung unter anderem entstandenem In_2O_3) des weißen Produktes erfolgt durch Sublimation in evakuierten Glasampullen von 500°C auf Raumtemperatur. Die farblosen Kristalle von $InCl_3$ zeigen plattigen Habitus. Schmp. : 585°C, Klemm (1926) : 586±3°C, Fedorov & Fadeev (1964) : 582°C. Das mit Hilfe von Strukturparametern nach Templeton & Carter (1954) berechnete Röntgenpulverdiagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramm.

$InBr_3$: Die Darstellung erfolgt mit Hilfe von Argon als Trägergas durch Überleiten von Brom über eine 250°C heiße Indiumschmelze (Ventron, 99.99%). Das entstandene weiße Produkt wird durch Sublimation von 300°C auf Raumtemperatur gereinigt. Das Sublimat besteht aus farblosen Kristallen mit plattigem Habitus und hexagonaler Tracht. Schmp. : 421°C, Morawietz et al. (1962) : 420°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem nach strukturellen Parametern von Templeton & Carter (1954) und Kniep & Wilms (1980) berechneten Diagramm.

InI_3 : InI_3 wird durch Aufheizen (ca. 6°C/h) stöchiometrischer Mengen der Elemente auf 300°C dargestellt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene Produkt durch Sublimation in evakuierten Glasampullen von 180°C nach Raumtemperatur gereinigt. Das Sublimat besteht aus gelben, plattigen Nadeln.

Schmp. : 208°C, Chernykh et al. (1978) : 207°C. Das experimentell ermittelte Röntgenpulverdiagramm weist gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern von Kniep et al. (1982) und Blees (1982) berechneten Diagramm auf.

$GaBr_3$: Die Darstellung von $GaBr_3$ erfolgt in Analogie zur $AlBr_3$ - Synthese (Brauer (1975)) aus den Elementen. Nach portionsweiser Zugabe der stöchiometrischen Brommenge zu dem vorgelegten Gallium (Ventron, 99.9999%) bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch kurzzeitiges Erhitzen auf 250°C vervollständigt. Das so erhaltene Produkt wird in evakuierten Glasampullen durch Sublimation von 110°C auf Raumtemperatur gereinigt. Die Kristalle des Sublimats sind farblos und zeigen einen plattigen Habitus. Schmp. : 121°C, Dudareva et al. (1977) : 122°C. Röntgenpulveruntersuchungen zeigen, daß durch Sublimation ausschließlich die Tieftemperaturphase von $GaBr_3$ gebildet wird (s. Kap. 2.7).

Die III - Halogenide des Aluminiums, Galliums und Indiums sind sehr hygroskopisch und können nur unter Inertgas gehandhabt werden.

2.2 Bekannte Kristallstrukturen

Gemeinsames Merkmal der Kristallstrukturen der Erden - III - Halogenide ist das Prinzip der etwa dichtesten Packung der Anionen. Dabei ist sowohl kubisch als auch hexagonal dichteste Stapelabfolge zu beobachten. Die Kationen besetzen entweder oktaedrische oder tetraedrische Lücken der Anionenmatrix. Die oktaedrische Koordination der Metallatome wird von Verbindungen mit höher ionischem Bindungsanteil bevorzugt und führt insbesondere zur Ausbildung von Schichtenstrukturen. Demgegenüber bilden Verbindungen mit stärker kovalentem Bindungsanteil Molekülstrukturen mit tetraedrischer Koordination der Kationen aus.

Mit Ausnahme von $GaBr_3$ sind die Halogenide AX_3 (A = Al, Ga, In ; X = Cl, Br, I) bereits alle strukturanalytisch untersucht und in jeweils einer Modifikation bekannt. Tab. 2.1 faßt die wichtigsten Daten zusammen.

Nach Templeton & Carter (1954) kristallisieren $AlCl_3$ und $InCl_3$ im YCl_3 - Typ. Kniep & Wilms (1980) weisen die Isotypie von $InBr_3$ und YCl_3 nach. YCl_3 kristallisiert in einer monoklinen Schichtenstruktur, in der die Chloratome eine annähernd kubisch dichteste Packung bilden. Die Metallatome besetzen in geordneter Weise 2/3 der Oktaederlücken jeder zweiten Doppelschicht. Dieser Strukturtyp entspricht gleichzeitig der Hochtemperaturmodifikation des $CrCl_3$.

Nach Renes & Mac Gillavry (1945) bilden die Bromatome in der Struktur des $AlBr_3$ eine leicht verzerrte hexagonal dichteste Packung. Die Aluminiumatome sind so in tetraedrischen Lücken der Brommatrix positioniert, daß durch zwei benachbarte und über eine gemeinsame Kante verknüpfte $AlBr_2Br_{2/2}$ - Tetraeder isolierte Al_2Br_6 - Einheiten gebildet werden.

Die Kristallstrukturen von AlI_3 , GaI_3 und InI_3 sind von Kniep et al. (1982) beschrieben. Allen drei Strukturen ist eine leicht verzerrte kubisch dichteste Packung der Iodatome sowie die tetraedrische Koordination der Metallatome gemeinsam. Im Fall der isotypen Verbindungen GaI_3 und InI_3 werden isolierte Dimere M_2X_6 gebildet, wogegen AlI_3 eine zu ß - SO_3 isotype $1/\infty$ - Kettenstruktur ausbildet.

Tab. 2.1 Kristallographische Daten von Erden - III - Halogeniden

AX_3	a (Å) α (°)	b (Å) β (°)	c (Å) γ (°)	RG	Z	Packg.	KZ(III)		Literatur
$AlCl_3$	5.92 (2)	10.22 (2) 108	6.16 (2)	C2/m	4	ccp	6	2/∞	Ketelaar et al. (1947)
$AlBr_3$	10.20 (2)	7.09 (4) 96	7.48 (3)	$P2_1/a$	4	hcp	4	dim.	Renes & Mac Gillavry (1945)
AlI_3	9.660(2)	6.136(1) 108.07 (2)	11.977(3)	$P2_1/c$	4	ccp	4	1/∞	Kniep et al. (1982)
$GaCl_3$	6.94 (2) 119.5 (5)	6.84 (2) 90.8 (5)	6.82 (2) 118.6 (5)	$P\bar{1}$	2	hcp	4	dim.	Wallwork & Worrall (1965)
$GaBr_3$									
GaI_3	9.607(4)	6.079(2) 107.83 (3)	11.856(4)	$P2_1/c$	4	ccp	4	dim.	Kniep et al. (1982)
$InCl_3$	6.41	11.10 109.8	6.31	C2/m	4	ccp	6	2/∞	Templeton & Carter (1954)
$InBr_3$	6.74 (2)	11.63 (2) 109.2 (2)	6.70 (1)	C2/m	4	ccp	6	2/∞	Kniep & Wilms (1980)
InI_3	9.852(2)	6.110(1) 107.71 (1)	12.206(2)	$P2_1/c$	4	ccp	4	dim.	Kniep et al. (1982)

Nach Wallwork & Worrall (1965) besetzen die Galliumatome in der Struktur von $GaCl_3$ die Hälfte der tetraedrischen Lücken einer zu 3/4 besetzten, leicht verzerrten hexagonal dichtesten Packung der Chloratome. Hieraus resultieren dimere Bauelemente Ga_2Cl_6 aus je zwei benachbarten, über eine gemeinsame Kante verknüpften $GaCl_2Cl_{2/2}$ - Tetraedern.

Tab. 2.2 gibt Aufschluß über die Verteilung der bisher bekannten Kristallstrukturen (Packung der Anionen und Koordinationszahl der Kationen) der Erden - III - Halogenide und enthält gleichzeitig Angaben über Ionenradienverhältnisse, Verhältnisse der Kovalenzradien, Elektronegativitätsdifferenzen und Schmelzpunkte der Verbindungen.

Aussagen über zu erwartende Koordinationszahlen und Koordinationsgeometrien können über die Radienquotienten r^+/r^- getroffen werden; bei Werten < 0.3 wird danach tetraedrische, bei Werten > 0.3 oktaedrische Koordination bevorzugt. Tab. 2.2 ist zu entnehmen, daß dieses Prinzip auf $AlCl_3$, $GaCl_3$ und InI_3 - streng genommen - nicht anwendbar ist.

Unter alleiniger Berücksichtigung von Elektronegativitätsdifferenzen erscheint es zunächst einsichtig, daß größere Koordinationszahlen bei eher ionischen und kleinere Koordinationszahlen bei hohen kovalenten Bindungsanteilen vorliegen sollten. In diesem Sinne weist auch $AlCl_3$ mit der größten Elektronegativitätsdifferenz von 1.5 die Koordinationszahl 6 für Aluminium auf, während in InI_3 mit der kleinsten Elektronegativitätsdifferenz von 0.8 Indium in tetraedrischer Koordination vorliegt; hier ist allerdings bereits zu berücksichtigen, daß von InI_3 möglicherweise eine zweite Modifikation mit der Koordinationszahl 6 für Indium existiert (Fedorov & Malova (1975)). Wie aus Tab. 2.2 hervorgeht, stimmt der Gang der Elektronegativitätsdifferenzen auch bei anderen Erden - III - Halogeniden nicht mit der beobachteten kleineren bzw. größeren Koordinationszahl überein.

Auch die in Tab. 2.2 aufgeführten Schmelzpunkte der Erden - III - Halogenide lassen sich weder in horizontaler, noch in vertikaler Folge mit der abgestuften Änderung der chemischen Eigenschaften der beteiligten Elemente und der gebildeten Kristallstrukturen konsistent vereinbaren.

Tab. 2.2 Zur Kristallchemie der Erden - III - Halogenide

A = Al, Ga, In ; B = Cl, Br, I
EN = Elektronegativität
r^+/r^- = Ionenradienverhältnis
A/B = Verhältnis der Kovalenzradien
[ ] = Koordinationszahl der Kationen

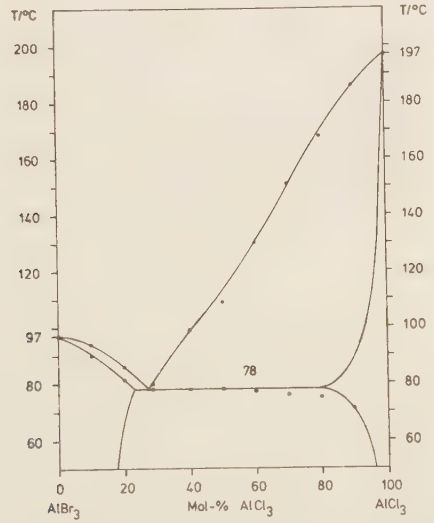
	Cl^- : 1.81 Å Cl : 0.99 Å Cl EN : 3.0	Br^- : 1.95 Å Br : 1.14 Å Br EN : 2.8	I^- : 2.16 Å I : 1.33 Å I EN : 2.5
Al^{3+} : 0.50 Å Al : 1.26 Å Al EN : 1.5	r^+/r^- : 0.28 A/B : 1.27 ccp ; [6] 197°C ; 2/∞ ΔEN : 1.5	r^+/r^- : 0.26 A/B : 1.11 hcp ; [4] 97°C ; dim. ΔEN : 1.3	r^+/r^- : 0.23 A/B : 0.95 ccp ; [4] 188°C ; 1/∞ ΔEN : 1.0
Ga^{3+} : 0.62 Å Ga : 1.26 Å Ga EN : 1.6	r^+/r^- : 0.34 A/B : 1.27 hcp ; [4] 78°C ; dim. ΔEN : 1.4	r^+/r^- : 0.32 A/B : 1.11 121°C ΔEN : 1.2	r^+/r^- : 0.29 A/B : 0.95 ccp ; [4] 212°C ; dim. ΔEN : 0.9
In^{3+} : 0.81 Å In : 1.44 Å In EN : 1.7	r^+/r^- : 0.45 A/B : 1.45 ccp ; [6] 585°C ; 2/∞ ΔEN : 1.3	r^+/r^- : 0.42 A/B : 1.26 ccp ; [6] 421°C ; 2/∞ ΔEN : 1.1	r^+/r^- : 0.38 A/B : 1.08 ccp ; [4] 208°C ; dim. ΔEN : 0.8

Insgesamt ist festzustellen, daß weitere Untersuchungen an Erden - III - Halogeniden durchgeführt werden müssen, um näheren Einblick in Bildung, Stabilitätsbeziehungen und Kristallchemie dieser Verbindungen zu erhalten. Der Gesichtspunkt der Polymorphie bietet hierzu möglicherweise einen Ansatz.

2.3 Die quasibinären Systeme AlX_3' - AlX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I)

Die Untersuchung der Phasendiagramme erfolgte mit Differerenzthermoanalyse (DTA) und Röntgenpulvermethoden. Nähere Angaben zu den verwendeten Apparaturen und Arbeitstechniken sind im Anhang (s. Kap. 6.1) enthalten. Darstellung und Charakterisierung der eingesetzten Randverbindungen ist in Kap. 2.1 beschrieben. Für die Systemuntersuchungen wurden definierte Mischungen der jeweiligen Randkomponenten unter Argonatmosphäre (Glove - Box) in Quarzglasampullen mit Thermoelementführung abgefüllt. Zur Gewährung möglichst kondensierter Bedingungen wurde ein hoher Füllungsgrad der Ampullen angestrebt. Anzahl und Mischungsverhältnisse der hergestellten Proben sind den jeweiligen Phasendiagrammen zu entnehmen. Die Ampullen wurden am Vakuum unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Zur Abreaktion und Homogenisierung wurden die Proben aufgeschmolzen, mehrmals geschüttelt und in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Zur Äquilibrisierung wurden sie anschließend eine Woche getempert; die Anlaßtemperaturen wurden vorangegangenen DTA - Untersuchungen entnommen, wobei jeweils die Temperatur des ersten thermischen Effektes in Aufheizphase zugrunde gelegt wurde. Für Röntgenpulveruntersuchungen (Guinier - Methode) zur Absicherung der differenzthermoanalytisch ermittelten Phasengleichgewichte benötigte Proben wurden in analoger Weise in Quarzampullen hergestellt und behandelt.

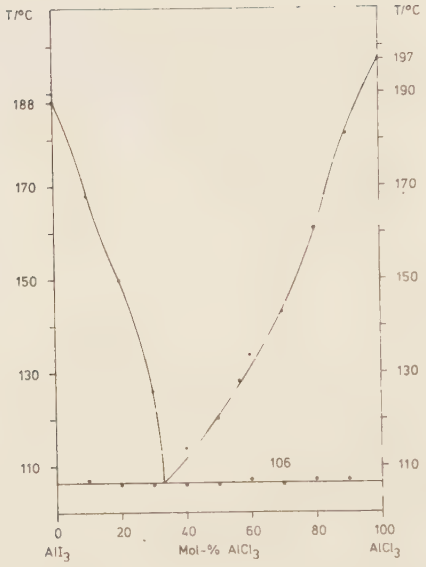
Alle Proben der Systeme $AlBr_3$ - $AlCl_3$, AlI_3 - $AlCl_3$ und $AlBr_3$ - AlI_3 wurden ca. eine Woche bei 55°C, 90°C und 40°C getempert und anschließend differenzthermoanalytisch untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 2.1 - 2.3 dargestellt. Zum besseren Verständnis der Systeme sind in Klammern Packung der Anionen, Koordinationszahl der Kationen und Bauzusammenhang in der Kristallstruktur der jeweiligen Randverbindung (s. Kap. 2.2) aufgeführt.



(hcp ; 4 ; dim.) (ccp ; 6 ; 2/∞)

Abb. 2.1

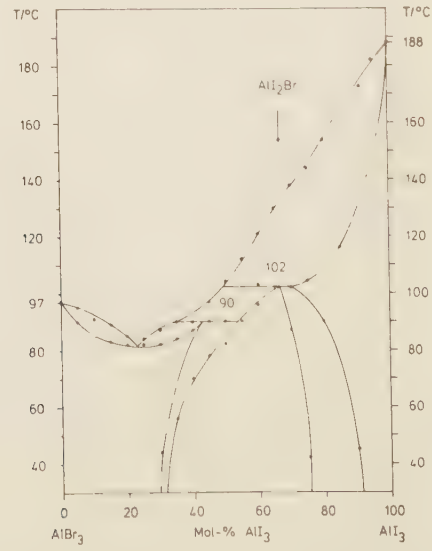
Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlBr_3$ - $AlCl_3$



(ccp ; 4 ; 1/∞) (ccp ; 6 ; 2/∞)

Abb. 2.2

Phasenbeziehungen im quasibinären System AlI_3 - $AlCl_3$



(hcp ; 4 ; dim.) (ccp ; 4 ; 1/∞)

Abb. 2.3

Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlBr_3$ - AlI_3

Das System $AlBr_3$ - $AlCl_3$ (s. Abb. 2.1) ist einfach eutektisch (27 Mol-% $AlCl_3$, 78°C) mit Mischkristallbildung im Bereich der Randphasen. Ein Vergleich mit den Untersuchungsergebnissen der Literatur von Pusin & Makuc (1938) zeigt prinzipielle Übereinstimmung. Die Verbindung $AlCl_2Br$ tritt nicht als thermodynamisch stabile intermediäre Phase des Systems auf; dies entspricht auch den Untersuchungsergebnissen von Corbett & Gregory (1953).

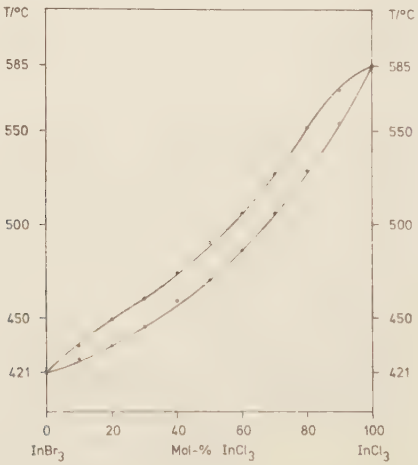
Das System AlI_3 - $AlCl_3$ (s. Abb. 2.2) ist nach den durchgeführten Untersuchungen einfach eutektisch (33 Mol-% $AlCl_3$, 106°C) und stimmt mit dem von Arkhipov et al. (1970) ermittelten System überein.

Das System $AlBr_3$ - AlI_3 (s. Abb. 2.3) zeigt neben ausgedehnter Mischkristallbildung im Bereich der Randphasen eine intermediäre Phase mit dem höchsten (inkongruenten) Schmelzpunkt bei einer Zusammensetzung AlI_2Br; der Homogenitätsbereich erstreckt sich von ca. 30 - 70 Mol-% AlI_3 . Das Röntgenpulverdiagramm der intermediären Phase (s. Kap. 6.5) ist deutlich von dem des AlI_3 zu unterscheiden, weist jedoch große Ähnlichkeiten auf. Die von Arkhipov et al. (1970) für dieses System ermittelte lückenlose Mischkristallbildung mit Schmelzminimum wird nicht bestätigt.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchungen der Systeme AlX_3' - AlX_3'' ($X'/''$ = Cl, Br, I) enthalten keine Hinweise auf Polymorphie der Randkomponenten. Die von Semenenko & Naumova (1964) vermutete Dimorphie von $AlCl_3$ (Phasenumwandlung bei 140°C) ist weder differenzthermoanalytisch noch röntgenographisch zu belegen. Wegen der strukturellen Unterschiede der Randphasen auch im Hinblick auf das Koordinationsverhalten der Erdenelemente (s. Kap. 2.2) sind die Systeme AlX_3 - $AlCl_3$ (X = Br, I) einfach eutektisch. Lediglich geringe Unterschiede in den Radienquotienten und Elektronegativitätsdifferenzen bzw. strukturelle Ähnlichkeiten ermöglichen Mischkristallbildung im Bereich der Randphasen des Systems $AlBr_3$ - $AlCl_3$ bzw. $AlBr_3$ - AlI_3 . Das System $AlBr_3$ - AlI_3 enthält eine intermediäre Phase mit größerem Homogenitätsbereich und dem höchsten Schmelzpunkt bei einer Zusammensetzung AlI_2Br.

2.4 Die quasibinären Systeme InX_3' - InX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I)

Proben der Systeme $InBr_3$ - $InCl_3$ und InI_3 - $InCl_3$ wurden ca. zwei Wochen bei 300°C und 120°C getempert. Farbveränderungen wurden nicht beobachtet. Alle Proben des Systems InI_3 - $InBr_3$ wurden ca. eine Woche bei 80°C angelassen. Besonders auffällig war die orangerote Färbung der Proben in Konzentrationsbereichen > 5 Mol-% $InBr_3$, die bis ca. 40 Mol-% $InBr_3$ intensiver wurde und mit weiter zunehmendem $InBr_3$ - Gehalt wieder aufhellte. Dieser Effekt war bereits an abgeschreckten Proben zu beobachten (die Randphasen InI_3 bzw. $InBr_3$ sind intensiv gelb bzw. weiß gefärbt). Im Verlauf des Temperns der Proben war eine Intensivierung der Farben zu erkennen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 2.4 - 2.6 dargestellt.



(ccp ; 6 ; 2/∞) (ccp ; 6 ; 2/∞)

Abb. 2.4

Phasenbeziehungen im quasibinären System $InBr_3$ - $InCl_3$

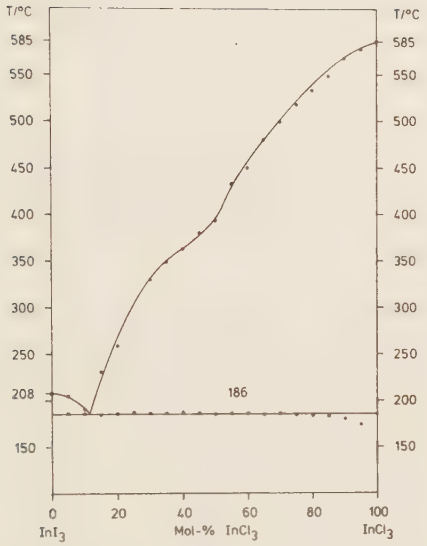


Abb. 2.5

Phasenbeziehungen im quasibinären System InI_3 - $InCl_3$

(ccp ; 4 ; dim.) (ccp ; 6 ; 2/∞)

(hcp ; 6 ; 2/∞)

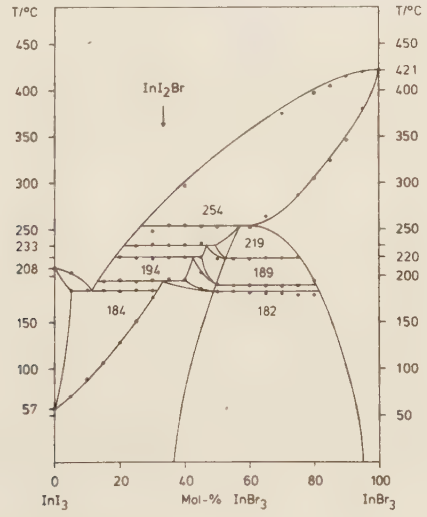


Abb. 2.6

Phasenbeziehungen im quasibinären System InI_3 - $InBr_3$

(ccp ; 4 ; dim.) (ccp ; 6 ; 2/∞)

(hcp ; 6 ; 2/∞ s. Kap. 2.5.1)

Wie aufgrund der Isotypie von $InCl_3$ und $InBr_3$ zu erwarten war, zeigt das System (s. Abb. 2.4) lückenlose Mischkristallbildung über den gesamten Konzentrationsbereich.

Das System InI_3 - $InCl_3$ (s. Abb. 2.5) ist einfach eutektisch (11 Mol-% $InCl_3$, 186°C) ohne größere Mischkristallbereiche in der Nähe der Randkomponenten. Anhand des Liquidusverlaufes ist eine Tendenz zur Entmischung der Schmelze zu beobachten.

Ausgehend von InI_3 zeigt das System InI_3 - $InBr_3$ (s. Abb. 2.6) einen ausgedehnten Mischkristallbereich $InI_{3-x}Br_x$ ($x \leq 1$) mit einem Schmelzmaximum von 194°C und der Zusammensetzung InI_2Br. Bei Raumtemperatur erstreckt sich der Homogenitätsbereich dieser Phase bis 37 Mol-% $InBr_3$. Reines InI_3 wandelt sich bei 57°C in eine Hochtemperaturphase, nämlich die bekannte gelbe Modifikation (s. Kap. 2.5), um. Die bei tiefen Temperaturen von InI_3 ausgehende Mischkristallphase weist eine intensive Rotfärbung auf, die sich mit zunehmendem $InBr_3$ - Gehalt nach Orange ändert. Strukturanalytische Untersuchungen wurden an einem Kristall der Zusammensetzung InI_2Br vorgenommen und führten zum Tieftemperatur - $CrCl_3$ - Typ (s. Kap. 2.5.1); über Röntgenpulveruntersuchungen konnte die Isotypie von InI_2Br und der Tieftemperaturmodifikation von InI_3 nachgewiesen werden (s. Kap. 2.5.2). Die Tieftemperaturphase von InI_3 wird nachfolgend mit α -, die Hochtemperaturmodifikation mit β - bezeichnet. Die strukturelle Ähnlichkeit von α - $InI_{3-x}Br_x$ mit der Struktur von $InBr_3$ erklärt zwanglos die zu beobachtende Mischkristallbildung im Bereich der Randphase $InBr_3$. Die weiteren, oberhalb von 180°C zwischen α - $InI_{3-x}Br_x$ und $InBr_3$(ss) existierenden, peritektisch schmelzenden intermediären Phasen (Stabilitätsbereiche : 182 - 220°C, 189 - 233°C und 219 - 254°C) wurden bisher lediglich differenzthermoanalytisch nachgewiesen. Es kann angenommen werden, daß es sich bei diesen Phasen um polytype Stapelvarianten handelt, in denen sich der Übergang von der etwa hexagonal dichtest gepackten Anionenmatrix in α - $InI_{3-x}Br_x$ (s. Kap. 2.5.1) zu kubisch dichtest gepackter Anionenmatrix in $InBr_3$ unter Ausbildung diskreter Zwischenstufen vollzieht. Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen (s. Kap. 6.1) an mehreren Proben des untersuchten Bereiches führten bisher jedoch zu keiner eindeutigen Aussage.

2.5 Zur Polymorphie von InI_3

Die Darstellung von InI_3 aus den Elementen mit anschließender Reinigung durch Sublimation führt nahezu ausschließlich zur Bildung der gelben ß - Phase (s. Kap. 2.1). Nach Kniep et al. (1982) sind die Iodatome in ß - InI_3 nahezu kubisch dichtest gepackt. Die Indiumatome sind derart in tetraedrischen Lücken dieser Matrix positioniert, daß aus je zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften $InI_{2/2}I_2$ - Tetraedern isolierte In_2I_6 - Bauelemente gebildet werden. Längere Lagerung von frisch sublimiertem ß - InI_3 kann zu einer Transformation einzelner Bereiche in die rote α - Phase führen. Der große Dichteunterschied zwischen ß - InI_3 (4.70 g/cm^3) und α - InI_3 (5.32 g/cm^3), und die daraus bei der Transformation ß - InI_3 → α - InI_3 resultierende starke Volumenkontraktion, führt sicher zu Abbrucheffekten, so daß Keime der α - Phase von noch nicht transformiertem ß - InI_3 räumlich getrennt werden. Die bei Raumtemperatur nur sehr langsam und vereinzelt stattfindende Umwandlung weist auf das Vorliegen starker kinetischer Hemmung bei der Transformation ß - InI_3 → α - InI_3 hin. Ähnlich wie bei der Phasenumwandlung von ß - Sn (weiß) → α - Sn (grau) kann die Umwandlung von ß - InI_3 → α - InI_3 durch Temperaturabsenkung in einen bestimmten Bereich unterhalb der Umwandlungstemperatur begünstigt werden. Bei +5°C gelingt die quantitative Umwandlung sowohl sublimierter, als auch aufgeschmolzener Proben von ß - InI_3 in α - InI_3 innerhalb eines Zeitraumes von drei bis fünf Wochen. Dabei fällt auf, daß sublimiertes ß - InI_3 die deutlich geringere Zeit zur Umwandlung in α - InI_3 benötigt.

Differenzthermoanalytische Untersuchungen an vollständig in α - InI_3 überführten Proben zeigen beim Aufheizen die Umwandlung in ß- InI_3 bei +57°C mit endothermer Wärmetönung. Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen mit der Guinier - Simon - Technik (s. Kap. 6.1) bestätigen die Umwandlungstemperatur. Rotes α - InI_3 ist also sicher die bei Raumtemperatur stabile Modifikation. Unter Verwendung von Diphenyl als Referenz wurde die Umwandlungsenthalpie für den Phasenübergang von α - InI_3 in ß - InI_3 mit 6.70 kJ/mol bestimmt.

Das Röntgenpulverdiagramm von α - InI_3 (s. Kap. 6.5) zeigt keine gute Übereinstimmung mit dem von Fedorov & Malova (1975) für rotes InI_3 angegebenen Diagramm.

2.5.1 Kristallzucht und Kristallstruktur von InI_2Br

Die Phasenbeziehungen im System InI_3 - $InBr_3$ (s. Kap. 2.4, Abb. 2.6) ermöglichen gezielte Kristallzucht von InI_2Br aus der Schmelze. Das Phasendiagramm zeigt, daß der Mischkristallbereich α - $InI_{3-x}Br_x$ ($x \leq 1$) zwischen 184°C und 194°C an einen Zweiphasenraum grenzt, in dem Mischkristalle mit einer Zusammensetzung von etwa InI_2Br mit InI_3 - reicher Schmelze im Gleichgewicht stehen. Es ist daher möglich, eine Phase der Zusammensetzung InI_2Br durch Kühlungskristallisation aus der Schmelze - wenn auch nur mit geringer Ausbeute - zu züchten.

Zur Einkristallzucht wurden Proben der Zusammensetzung 15 Mol-% $InBr_3$ in evakuierten DTA - Ampullen auf 197°C erhitzt und dann mit 10°C/h auf 185°C, und weiterhin mit 5°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Der überwiegende Teil des entstandenen Kristallisats bestand aus gelbem ß - InI_3 . Daneben fanden sich in zu erwartender geringer Ausbeute auch karminrote Kristalle von InI_2Br. Diese Kristalle zeigen einen ausgeprägt plattigen Habitus und hexagonale Tracht sowie gute Spaltbarkeit parallel zu den Plättchenebenen.

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte an einem unter Argon in eine Glaskapillare eingeschlossenen tafelig ausgebildeten, pseudohexagonalen Einkristall. Näheres zur Röntgenstrukturanalyse ist Kap. 6.2 des Anhangs zu entnehmen. Die erhaltenen kristallographischen Daten sowie Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung der Struktur sind in Tab. 2.3 aufgeführt.

Wie in allen nachfolgenden Tabellen dieser Art beziehen sich die in Klammern aufgeführten Standardabweichungen auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

Tab. 2.3 Kristallographische Daten von InI_2Br sowie Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung

	rhomboedrisch	in hexagonaler Aufstellung
a (Å)	7.860(2)	7.063(2)
c (Å)		20.158(2)
α (°)	53.40 (2)	
V (Å^3)	290.34 (1)	871.01 (4)
Raumgruppe	R3	
$Dichte_{ber.}$ (g/cm^3)	5.14	
Z	2	6
μ (MoKα) (cm^{-1})	218.8	
$2\Theta_{max}$ (°)	60	
Bewichtungsschema	c = 0.027	
beobachtete Reflexe	487	
symmetrieunabhängige Reflexe	567	
R / R'	0.046 / 0.055	
R_w / R_w'	0.059 / 0.060	

Die röntgenographische Untersuchung des Kristalls erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX $P2_1$) in hexagonaler Aufstellung in der Halbkugel 0-kl bis hkl. Eine empirische Absorptionskorrektur nach der Psi - scan Methode erfolgte mit 16 Reflexen.

Ein Vergleich der kristallographischen Daten von InI_2Br mit denen des Tieftemperatur - $CrCl_3$ (Morosin & Narath (1964)) deutete auf das Vorliegen von Isotypie. Eine erste anisotrope Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe R3 mit den Lageparametern von Tieftemperatur - $CrCl_3$ (Morosin & Narath (1964)) führte mit dem Faktor c = 0.025 für das Bewichtungsschema (s. Kap. 6.2) zu einem R - Wert von R = 0.058. Da die Halogenatome in der Kristallstruktur von InI_2Br gleiche kristallographische Positionen besetzen, wurde die Zusammensetzung InX_3 vorgegeben und für das " Mischatom " X (X = (I/Br)) zunächst der Atomformfaktor von Iod gewählt. Bei Freigabe der Besetzungsfaktoren der Halogenatome und Änderung des Bewichtungsschemas konvergierte eine abschließende anisotrope Verfeinerung bei den in Tab. 2.3 angegebenen R - Werten. Atomkoordinaten und thermische Parameter in der Kristallstruktur von InI_2Br sind in Tab. 2.4 - 2.5 angegeben. Wie in allen nachfolgenden Tabellen dieser Art sind die Atomkoordinaten in Bruchteilen der kristallographischen Achsen angegeben; die in Klammern aufgeführten Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte.

Tab. 2.4 Atomkoordinaten in der Kristallstruktur von InI_2Br.

Punktlagen : In1,2 3a ; X1,2 9b der Raumgruppe R3.
X = " Mischatom " (I/Br)
Die angegebenen Strukturparameter wurden unter Benutzung des Atomformfaktors von Iod für die " Mischatome " X1 und X2 ermittelt.

	x	y	z	Besetzungsfaktor
In1	0	0	0.2881(1)	
In2	0	0	0.6206(1)	
X1	0.6558(6)	0.0017(6)	0.0389(2)	0.94(1)
X2	0.3430(6)	0.9993(6)	0.8747(2)	0.82(2)

Tab. 2.5 Thermische Parameter ($Å^2$) in der Kristallstruktur von InI_2Br.

X = " Mischatom " (I/Br)

Die angegebenen thermischen Parameter wurden unter Benutzung des Atomformfaktors von Iod für die " Mischatome " X1 und X2 ermittelt.

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
In1	1.5(1)	1.5	1.9(1)	0.7	0	0
In2	2.2(2)	2.2	3.0(2)	1.1	0	0
X1	2.9(1)	2.1(1)	2.9(1)	1.1(1)	0.1(1)	0.0(1)
X2	2.2(1)	1.5(1)	2.5(1)	-0.5(1)	0.2(1)	0.2(1)

Die Berechnung der enantiomeren Form des Strukturmodells sowie die Behandlung als InX_3 unter Benutzung des Atomformfaktors von Brom für das " Mischatom " X (X = (I/Br)) führte bei gleichzeitiger Freigabe der Besetzungsfaktoren der Halogenatome zu entsprechenden Ergebnissen.

Nach Verfeinerung der Besetzungsfaktoren der beiden symmetrieunabhängigen Halogenatome ergab sich für X1 ein Besetzungsfaktor von G = 0.94 und für X2 von G = 0.82 (s. Tab. 2.4). Näherungsweise Berechnung der Verhältnisse I/Br über die Elektronenzahlen der Elemente zeigte, daß - bezogen auf ein " Mischatom " ($I_{0.67}Br_{0.33}$) - X1 als geringfügig iodreicher und X2 als geringfügig bromreicher zu beschreiben ist. Insgesamt resultiert jedoch die Zusammensetzung InI_2Br.

Gleichartige Behandlung des Strukturmodells in der Raumgruppe $R\bar{3}$ ergab bei anisotroper Verfeinerung unter Freigabe des Besetzungsfaktors für das Halogenatom einen R - Wert von R = 0.050. Nach dem Signifikanztest von Hamilton (1969) ist die Raumgruppe R3 mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 99.5% zu bevorzugen. Die Einführung von Split - Positionen

für die " Mischatome ", die die unterschiedlichen Bindungslängen In - Br und In - I berücksichtigt hätten, führten weder in der Raumgruppe R3 noch $R\bar{3}$ zu einer sinnvollen Behandlung. Gegen die Einführung von Split - Positionen spricht auch die nur geringfügige Anisotropie der Halogenatome.

Nach der vorliegenden Strukturanalyse ist die Phase InI_2Br als Schichtenstruktur im Tieftemperatur - $CrCl_3$ - Typ zu beschreiben. Die Anionen bilden eine annähernd hexagonal dichteste Packung mit statistischer Besetzung durch Brom und Iod. Die Indiumatome besetzen in geordneter Weise 2/3 der oktaedrischen Lücken jeder zweiten durch die Anionen gebildeten Doppelschicht. Abb. 2.7 zeigt einen Ausschnitt aus der Oktaederschichtstruktur von InI_2Br mit Blickrichtung parallel der hexagonalen c - Achse.

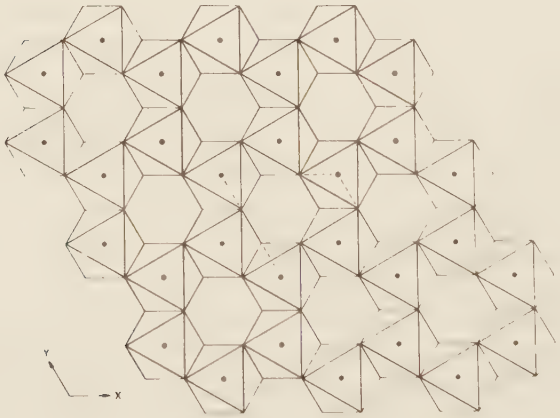


Abb. 2.7 Ausschnitt aus einer Oktaederschicht in der Kristallstruktur von InI_2Br mit Blickrichtung parallel der hexagonalen c - Achse. Die Lage der Indiumatome ist durch Punkte, die einer Elementarzelle gestrichelt gekennzeichnet.

Ein Vergleich der gemittelten Bindungsabstände In(1,2) - X1 und In(1,2) - X2 macht die unterschiedliche Besetzung der " Mischatom " - Positionen mit Halogen (I/Br) deutlich; mit 2.874(4) Å weist die iodreichere Position X1 im Vergleich zu 2.822(4) Å der geringfügig bromreicheren Position X2 einen deutlich längeren Bindungsabstand zum Indium auf. Die gemittelten Bindungswinkel an den Metallatomen kennzeichnen mit 88.5(1) ° bis 91.6(1) ° und 176.9(1) ° die deutlich verzerrt oktaedrische Koordination der Indiumatome. Bei Behandlung des Strukturmodells in der Raumgruppe $R\bar{3}$ wird ein gemittelter Bindungsabstand In - X von 2.848(1) Å beobachtet. Die gemittelten Bindungslängen In(1,2) - X1 und In(1,2) - X2 sind mit 2.874 Å und 2.822 Å kürzer als die nach Pauling (1962) für InI_2Br anteilmäßig berechnete Summe der Ionenradien von 2.90 Å für In - $I_{0.67}Br_{0.33}$. Die kürzesten X .... X - Kontakte innerhalb bzw. zwischen den Anionenschichten betragen 3.975(6) Å bzw. 4.120(6) Å; die nach Pauling (1962) bestimmte und entsprechend bewichtete Summe der van der Waals Radien ergibt sich zu 4.18 Å. Der kürzeste Abstand zwischen den Schichten in der Struktur von InI_2Br beträgt 3.310 Å für besetzte und 3.410 Å für unbesetzte Anionenschichten. Insgesamt resultiert eine Struktur mit ausgeprägter Schichtenspaltbarkeit parallel (001).

Das nach Strukturparametern der vorliegenden Kristallstrukturanalyse berechnete Röntgenpulverdiagramm zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Diagramm. Beide Diagramme sind in Kap. 6.5 des Anhangs enthalten.

2.5.2 Die Kristallstruktur von α - InI_3

Wie schon in Kap. 2.5 dargelegt, gelingt die Umwandlung des gelben, bei Raumtemperatur metastabilen β - InI_3 in α - InI_3 durch längeres Lagern bei +5°C, führt jedoch nicht zu für strukturanalytische Untersuchungen geeignetem Kristallmaterial. Das experimentell ermittelte Röntgenpulverdiagramm von α - InI_3 zeigt deutliche Übereinstimmungen mit dem nach Strukturparametern von InI_2Br berechneten Diagramm. Über Indizierung des Guinier - Diagramms wurden die kristallographischen Daten von α - InI_3 wie folgt bestimmt (s. Tab. 2.6) :

Tab. 2.6 Kristallographische Daten von α - InI_3

	rhomboedrisch	in hexagonaler Aufstellung
a (Å)	8.011(5)	7.229(1)
c (Å)		20.514(7)
α (°)	53.64 (4)	
V ($Å^3$)	309.5 (5)	928.5 (5)
Raumgruppe	R3	
$Dichte_{ber.}$ (g/cm^3)	5.32	
Z	2	6
μ (MoKα) (cm^{-1})	187.6	

Ein Vergleich des mit den in Tab. 2.6 aufgeführten kristallographischen Daten und den Strukturparametern von InI_2Br (s. Kap. 2.5.1) berechneten Röntgenpulverdiagramms zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Diagramm. Beide Diagramme sind in Kap. 6.5 des Anhangs enthalten.

2.6 Strukturanalytische Untersuchungen an $GaBr_3$

Die bisher durchgeführten Strukturuntersuchungen an $GaBr_3$ (Beattie et al. (1968), Stevenson & Schomaker (1942)) beschränken sich auf den flüssigen bzw. gasförmigen Zustand. Strukturinformationen über kristallines $GaBr_3$ liegen bisher nicht vor. Die Ergebnisse der Untersuchung der Ionenleitfähigkeit in der Nähe des Schmelzpunktes sowie des thermischen Verhaltens von $GaBr_3$ (Klemm & Tilk (1932)) sind typisch für das Verhalten eines Molekülkristalls. Dagegen lassen Messungen der Ionenleitfähigkeit von Greenwood & Worrall (1957) an festem und flüssigem $GaBr_3$ auf das Vorliegen einer mehr ionischen Phase bei niedrigen Temperaturen schließen, die sich kurz unterhalb des Schmelzpunktes in eine eher kovalente Modifikation umwandelt. Nach Wilms (1981) weist das Röntgenpulverdiagramm von $GaBr_3$ gewisse Ähnlichkeiten mit dem des GaI_3 auf.

2.6.1 Kristallzucht

Darstellung und Charakterisierung des zur Kristallzucht von $GaBr_3$ verwendeten Präparates sind in Kap. 2.1 beschrieben. Die Kristallzucht erfolgte durch Kühlungskristallisation an unter Argon in Quarzglaskapillaren eingefülltem $GaBr_3$. Hierzu wurden die Proben in einem Warmgasstrom bis dicht über ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann mit 8 - 10°C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Kristallzuchtversuche mit Hilfe fokussierender Wärmestrahlung (Brodalla et al. (1985)) führten ebenfalls zu einkristallinem Material. Hierbei konnte aber nicht eindeutig festgestellt werden, ob die Kristalle durch Sublimation oder direkt aus der Schmelze entstanden waren. Abrißeffekte in der Schmelze durch hohen Dampfdruck erschwerten die Zuchtexperimente. Bevorzugtes Kristallwachstum von $GaBr_3$ an der Innenwandung der Kapillaren führte zu " halbzylindrisch " ausgebildeten Kristallen, die nur einseitig von

Kristallflächen begrenzt waren. Über Sublimation in größeren Ampullen konnte nur schlecht ausgebildetes und für röntgenographische Einkristalluntersuchungen ungeeignetes Kristallmaterial erhalten werden; Versuche, einzelne Kristalle mechanisch von der Ampullenwandung zu trennen, scheiterten an der ausgeprägten Schichtenspaltbarkeit. Die Morphologie der durch Sublimation erhaltenen Kristalle entspricht abgeflachten rhombischen (pseudohexagonalen) Prismen.

Die Qualität der in Kapillaren gezüchteten Kristalle wurde zunächst im polarisierten Licht sowie anschließend röntgenograpisch mit photographischen Methoden überprüft.

2.6.2 Strukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturanalyse wurde an einem optisch klaren, " halbzylindrisch " ausgebildeten Kristall (s. Kap. 2.6.1) durchgeführt. Die Ermittlung der Gitterkonstanten erfolgte mit 15 hochindizierten Reflexen an einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX $P2_1$; s. Kap. 6.2). Photographische Achsenaufnahmen zeigten das Vorliegen von mmm - Symmetrie. Oszillationsaufnahmen (Polaroid) um die orthorhombische c - Achse ergaben bei kurzer Belichtungszeit (ca. 10 min.) eine Achsenlänge von 16.97 Å; nach Belichtungszeiten von zwei Stunden waren jedoch zusätzlich Zwischenschichtreflexe zu beobachten, die zu einer Achsenlänge von 33.93 Å führten. Das Vorliegen dieser " langen " c - Achse wurde an mehreren Kristallen bestätigt. Tab. 2.7 faßt die kristallographischen Daten von $GaBr_3$ zusammen und enthält Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung der Struktur.

Tab. 2.7 Kristallographische Daten von $GaBr_3$ sowie Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung

	Überstruktur	Substruktur
a (Å)	5.681(2)	5.681(2)
b (Å)	11.056(4)	11.056(4)
c (Å)	33.93 (1)	16.97 (1)
V ($Å^3$)	2131 (1)	1065 (1)
Raumgruppe	$P2_12_12$	Pba2
$Dichte_{ber.}$ (g/cm^3)	3.86	
Z	16	8
μ (MoKα) (cm^{-1})	290.6	
$2\Theta_{max}$ (°)	55	
Bewichtungsschema		c = 0.030
beobachtete Reflexe	840	671
symmetrieunabhängige Reflexe	2877	1268
R / R'		0.091 / 0.219
R_w / R_w'		0.102 / 0.119

Die röntgenographische Untersuchung des Kristalls erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX $P2_1$; s. Kap. 6.2) in der Achtelkugel 00l bis hkl. Eine sich hieran anschließende empirische Absorptionskorrektur nach der Psi - scan Methode wurde mit zwölf Reflexen durchgeführt. Die Überprüfung des Datensatzes hinsichtlich vorhandener Auslöschungsgesetze führte zu keinem eindeutigen Ergebnis. Dieser Tatbestand deutete auf eine durch ungenügende Kristallqualität und nicht ausreichende Korrektur der durch Absorption verfälschten Meßdaten bedingte mangelhafte Qualität des gemessenen Datensatzes hin. In Ermangelung eines besseren Datenkristalls wurde dennoch der Versuch der Strukturlösung unternommen. Die geringste Anzahl von Durchbrechungen der entsprechenden

Auslöschungsgesetze deutete mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Raumgruppe Pba2 oder $P2_12_12$.

Da nur ca. 15% der Überstrukturreflexe ($l \neq 2n$) als beobachtet einzustufen und zudem von nur geringer Intensität waren, wurde zunächst der Versuch einer Strukturlösung der Substruktur (s. Tab. 2.7) unternommen. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe direkter Methoden (Multan, E - XTL ; s. Kap. 6.3) in der Raumgruppe Pba2. Eine abschließende anisotrope Verfeinerung des Strukturmodells konvergierte bei den in Tab. 2.7 angegebenen R - Werten. Die Atomkoordinaten, thermischen Parameter sowie die Bindungslängen und -winkel in der Substruktur von $GaBr_3$ sind in Tab. 2.8 - 2.10 erfaßt.

Die vorliegende Strukturanalyse läßt deutliche Ähnlichkeiten der Substruktur von $GaBr_3$ mit der Struktur von GaI_3 (s. Kap. 2.2) erkennen. Beiden Strukturen ist das Prinzip der annähernd kubisch dichtesten Packung der Halogenatome mit tetraedrischer Koordination der Galliumatome gemeinsam. Wie in GaI_3 liegen auch in der Substruktur von $GaBr_3$ dimere Einheiten Ga_2X_6 aus paarweise über eine gemeinsame Kante verknüpften $GaX_2X_{2/2}$ - Tetraedern vor; die Substruktur von $GaBr_3$ enthält allerdings neben isolierten Ga_2X_6 - Einheiten zusätzlich Bänder kantenverknüpfter Ga_2X_6 - Einheiten in Richtung [100], die sich durch Unterbesetzung bestimmter Galliumpositionen ergeben. Das Verhältnis der isolierten Ga_2Br_6 - Einheiten zu fehlgeordneten Einheiten beträgt 1 : 1.

Die isolierten Ga_2Br_6 - Bauelemente sind wie entsprechende Ga_2I_6 - Einheiten in der Struktur von GaI_3 in Schichten parallel (001) angeordnet. Die Positionierung von Galliumatomen in allgemeiner Lage (s. Tab. 2.8) führt zu in Richtung [100] angeordneten Dimerenbändern mit entsprechender Unterbesetzung der Galliumpositionen und kurzen Ga - Ga - Kontakten innerhalb dieser Bänder von 2.84 - 2.85 Å. Ein Vergleich mit Ga - Ga - Kontakten innerhalb isolierter Dimerer von 3.38 - 3.39 Å sowie bindenden Ga - Ga - Abständen von 2.387 Å in der Struktur von Ga_2I_3 (Gerlach et al. (1982)) und der für eine Ga - Ga - Bindung errechneten Summe der tetraedrischen Kovalenzradien von 2.52 Å (Pauling (1962)) läßt Ga - Ga - Abstände von 2.84 - 2.85 Å als strukturchemisch nicht sinnvoll erscheinen.

Tab. 2.8 Atomkoordinaten in der Substruktur von $GaBr_3$.
Punktlagen : Br 4c ; Ga1,2 2a ; Ga3,4 4c der Raumgruppe Pba2.

	x	y	z	Besetzungs-faktor
Br1	0.2134(5)	0.1129(3)	0	
Br2	0.2589(7)	0.3716(4)	0.1629(3)	
Br3	0.2517(9)	0.1268(4)	0.3336(4)	
Br4	0.2553(6)	0.3661(3)	0.4987(4)	
Br5	0.2619(6)	0.1213(4)	0.6586(3)	
Br6	0.2531(7)	0.3735(3)	0.8329(3)	
Ga1	0.5	0.5	0.8994(3)	
Ga2	0	0	0.0992(3)	
Ga3	0.008 (2)	0.2414(8)	0.4015(6)	0.5
Ga4	0.010 (2)	0.2557(9)	0.6006(7)	0.5

Tab. 2.9 Thermische Parameter ($Å^2$) in der Substruktur von $GaBr_3$

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br1	3.3(1)	4.4(2)	1.9(1)	-2.2(1)	-0.1(3)	-1.2(4)
Br2	4.3(3)	4.3(3)	2.7(3)	0.3(1)	1.4(2)	0.2(2)
Br3	6.5(3)	4.4(3)	3.5(3)	0.4(2)	-0.1(2)	-0.8(2)
Br4	5.6(2)	2.6(1)	2.5(2)	0.3(1)	1.6(3)	1.0(4)
Br5	3.5(2)	3.3(2)	3.1(3)	0.2(1)	0.4(2)	0.6(2)
Br6	3.3(2)	3.5(2)	2.5(2)	-1.7(1)	-0.4(1)	-0.8(2)
Ga1	1.8(2)	1.7(2)	0.9(2)	0.1(2)	0	0
Ga2	1.9(2)	1.6(2)	0.6(2)	0.0(2)	0	0
Ga3	4.1(5)	3.2(5)	0.7(3)	-0.1(4)	-0.1(3)	-1.0(3)
Ga4	5.8(7)	5.1(6)	3.8(5)	1.8(5)	-0.2(4)	-1.9(5)

Tab. 2.10 Bindungslängen (Å) und -winkel (°) in der Substruktur von $GaBr_3$.

Der Symmetriecode gilt wie folgt :

a :	0.5-x	0.5+y	1.0+z	e : -0.5+x	0.5-y	z
b :	0.5-x	-0.5+y	z	f : -x	-y	z
c :	0.5-x	-0.5+y	-1.0+z	g : 1.0-x	1.0-y	z
d :	0.5+x	0.5-y	1.0+z			

Ga1 - $Br1^a$	2.438(4)	$Br1^d$ - Ga1 - $Br1^a$	91.1(1)
Ga1 - $Br1^d$	2.438(4)	$Br1^a$ - Ga1 - $Br6^g$	109.8(2)
Ga1 - $Br6^g$	2.280(5)	Br6 - Ga1 - $Br6^g$	120.7(2)
Ga1 - Br6	2.280(5)	Br6 - Ga1 - $Br1^d$	109.8(2)
Ga2 - Br1	2.420(4)	$Br1^f$ - Ga2 - Br1	91.9(1)
Ga2 - $Br1^f$	2.420(4)	$Br1^e$ - Ga2 - $Br2^e$	108.3(2)
Ga2 - $Br2^e$	2.250(5)	$Br2^e$ - Ga2 - $Br2^b$	122.5(2)
Ga2 - $Br2^b$	2.250(5)	$Br2^b$ - Ga2 - $Br1^f$	108.3(2)
Ga3 - Br4	2.57 (1)	$Br4^e$ - Ga3 - Br4	98.5(4)
Ga3 - $Br4^e$	2.49 (1)	Br4 - Ga3 - $Br3^e$	108.6(4)
Ga3 - $Br3^e$	2.36 (1)	Br3 - Ga3 - $Br3^e$	119.2(5)
Ga3 - Br3	2.20 (1)	Br3 - Ga3 - $Br4^e$	115.8(4)
Ga4 - Br4	2.54 (1)	$Br5^e$ - Ga4 - Br3	95.8(4)
Ga4 - $Br4^e$	2.63 (1)	Br3 - Ga4 - $Br5^e$	111.2(5)
Ga4 - $Br5^e$	2.19 (1)	$Br5^e$ - Ga4 - Br5	127.8(5)
Ga4 Br5	2.29 (1)	Br5 - Ga4 - $Br4^e$	107.2(4)
Ga1 - $Ga2^c$	3.390(7)	Ga2 - Br1 - $Ga1^c$	88.5(1)
Ga3 - $Ga3^e$	2.85 (1)		
Ga3 - Ga4	3.38 (2)	Ga3 - Br4 - Ga4	93.0(4)
Ga4 - $Ga4^f$	2.84 (1)		

Vernachlässigt man zunächst die Unterbesetzung bestimmter Galliumpositionen und betrachtet eine isolierte dimere Einheit, so zeigen sich erwartungsgemäß längere Ga - Br - Brückenbindungen von 2.420 - 2.438 Å sowie kürzere terminale Bindungsabstände Ga - Br von 2.250 - 2.280 Å; der nach Pauling (1962) berechnete Wert für eine kovalente Ga - Br - Bindung beträgt 2.40 Å. Mit 3.390 Å zeigen die Bindungsabstände Ga - Ga innerhalb isolierter Ga_2Br_6 - Einheiten deutlich nichtbindenden Charakter. Der mittlere Br .... Br - Kontakt innerhalb eines Dimeren beträgt 3.826 Å. Die kürzesten intermolekularen Halogenkontakte sind mit 4.045 Å länger als die entsprechende Summe der van der Waals Radien (3.90 Å ; Pauling (1962)). Die Betrachtung der Bindungslängen und -winkel in den durch Fehlordnung beschreibbaren Ga_2Br_6 - Einheiten läßt ähnliche Verhältnisse erkennen. Der mittlere verbrückende Ga - Br - Abstand von 2.56 Å ist erwartungsgemäß wiederum größer als der mittlere terminale Ga - Br - Abstand von 2.26 Å. Mit 3.38 Å stimmt der Ga - Ga - Abstand innerhalb der Moleküle gut mit dem entsprechenden Wert der isolierten Einheiten überein. Der mittlere Br .... Br - Kontakt innerhalb eines fehlgeordneten Dimeren ist 3.936 Å. Im Vergleich zu den isolierten Molekülen ist ein deutlich höherer Verzerrungsgrad der fehlgeordneten Dimeren zu erkennen. Die kürzesten Br .... Br - Kontakte zwischen den Molekülen weisen mit 4.019 Å auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen hin.

Die bisherigen Betrachtungen machen die Verwandtschaft der Substruktur von $GaBr_3$ zur Struktur des GaI_3 deutlich. Im Gegensatz zu GaI_3 enthält die Substruktur von $GaBr_3$ zusätzlich zu parallel (001) angeordneten isolierten Ga_2Br_6 - Bauelementen Bänder kantenverknüpfter Ga_2Br_6 - Einheiten in Richtung [100], die sich durch Unterbesetzung bestimmter Galliumpositionen ergeben. Die sehr kurzen Ga - Ga - Abstände entlang [100] lassen die gleichzeitige Besetzung dieser Galliumpositionen innerhalb der Bänder als strukturchemisch nicht sinnvoll erscheinen. Die Tatsache, daß ein großer Teil der Substruktur bereits geordnet zu beschreiben ist, läßt die Vermutung zu, daß die Überstruktur lediglich durch Ordnung der fehlgeordneten Galliumlagen erzeugt wird.

Der Vergleich des experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramms von $GaBr_3$ zeigt gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern der Substruktur berechneten Diagramm; nur wenige intensitätsschwache Reflexe des experimentell ermittelten Diagramms sind nicht erklärbar. Beide Diagramme sind in Kap. 6.5 des Anhangs enthalten. Ein ausschließlich mit Hilfe der Strukturparameter der Bromatome in der Substruktur von $GaBr_3$ berechnetes Röntgenpulverdiagramm läßt erkennen, daß der größte Teil der Reflexe ausschließlich auf Streubeiträge der Bromatome zurückzuführen ist und nur wenige intensitätsschwache Reflexe den Galliumatomen zuzuordnen sind. Dieser Sachverhalt unterstützt zusätzlich die Vermutung, daß sich die Überstruktur nur auf bestimmte Galliumatome bezieht.

Unter Beibehaltung der geordneten Strukturelemente der Substruktur und der kubisch dichtesten Matrix der Halogenatome wurde eine Strukturanalyse der Überstruktur (s. Tab. 2.7) versucht. Die Behandlung erfolgte in der Raumgruppe $P2_12_12$, da hier eine geordnete Beschreibung der Struktur am ehesten möglich erschien. Wie bereits erwähnt, waren von den Überstrukturreflexen des Typs $l \neq 2n$ nur ca. 15% mit relativ schwachen Intensitäten beobachtet. Die versuchsweise Strukturlösung erfolgte mit Hilfe von Transformation und Ergänzung der Lagekoordinaten der Bromatome sowie der geordnet vorliegenden Galliumatome der Substruktur nach dem Trial and Error - Verfahren. Alle anisotropen Verfeinerungen des Strukturmodells führten zwar zur Konvergenz, ließen aber aufgrund der hohen Standardabweichungen der Strukturparameter sowie der Bindungslängen und - winkel keine eindeutige Aussage zu. Dies kann sowohl auf die mangelhafte Qualität der Daten, die nicht ausreichende Absorptionskorrektur als auch insbesondere auf die nur geringe Überbestimmung zurückgeführt werden. Die Ergebnisse der strukturanalytischen Untersuchungen der Überstruktur von $GaBr_3$ erlauben daher nur einen vorläufigen Strukturvorschlag. Die genaue Klärung der Struktur muß weiteren strukturanalytischen Untersuchungen vorbehalten bleiben. Aus diesen Gründen wird auf eine tabellarische Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse verzichtet.

Abb. 2.8 zeigt den Strukturvorschlag für die Überstruktur von $GaBr_3$ mit Blickrichtung parallel der orthorhombischen a - Achse. Die Positionen der Bromatome bzw. der Galliumatome werden durch größere bzw. kleinere Kreise angedeutet. Die stärker ausgezogenen Kreise stellen Bromatome in $x \approx 0.75$ und Galliumatome in $x \approx 0.5$ dar, während die dünner ausgezogenen Kreise Halogenatome in $x \approx 0.25$ und Metallatome in $x \approx 0$ bedeuten.

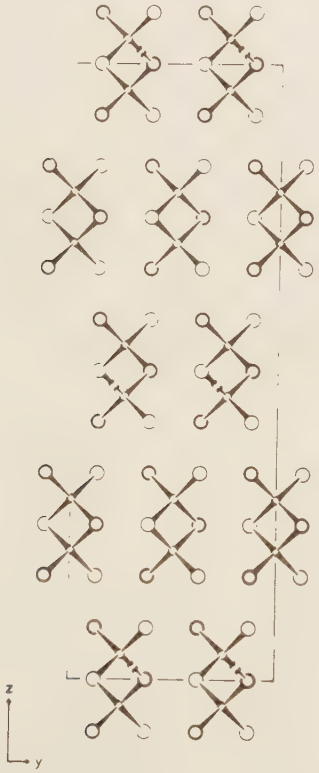


Abb. 2.8

Vorschlag für die Überstruktur von $GaBr_3$ mit Blickrichtung parallel der a - Achse

Wie aus Abb. 2.8 ersichtlich ist, besetzen die Metallatome in analoger Weise wie in der Substruktur tetraedrische Lücken einer leicht verzerrten kubisch dichtesten Packung der Halogenatome. Durch über eine gemeinsame Kante verknüpfte $GaBr_2Br_{2/2}$ - Tetraeder entstehen isolierte, in Schichten parallel (001) angeordnete Ga_2Br_6 - Einheiten. Als weitere Bauelemente sind in diesem Vorschlag für eine geordnete Struktur Schrauben eckenverknüpfter $GaBr_4$ - Einheiten in Richtung [100] enthalten. Dieses Bauelement findet sich auch in der $1/\infty$ - Kettenstruktur des AlI_3 (s. Kap. 2.2). Entgegengesetzter Drehsinn der Schrauben erklärt die Notwendigkeit der Strukturbeschreibung in der großen Zelle. Somit enthält die Struktur von $GaBr_3$ sowohl Bauelemente der Struktur von GaI_3 als auch der Struktur von AlI_3, wobei allen drei Strukturen kubisch dichteste Anordnung der Halogenatome gemeinsam ist.

Der Vergleich des experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramms von $GaBr_3$ mit dem nach Strukturparametern des Strukturvorschlages der Überstruktur von $GaBr_3$ berechneten Diagramm zeigt im wesentlichen Übereinstimmung (s. Kap. 6.5). Aufgrund der ungenügenden Genauigkeit der bestimmten Strukturparameter sind Abweichungen des berechneten Diagramms gegenüber dem experimentell bestimmten Diagramm nicht auszuschließen.

2.7 Zur Polymorphie von $GaBr_3$

Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen (s. Kap. 6.1) an sublimierten Proben von $GaBr_3$ zeigen beim Aufheizen im Bereich von ca. 100°C eine Phasenumwandlung. Abb. 2.9 zeigt eine entsprechende Darstellung eines Guinier - Simon - Diagramms.

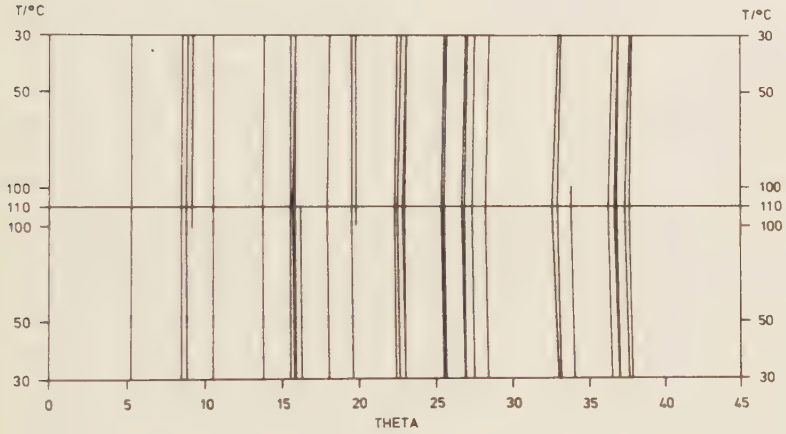


Abb. 2.9 Guinier - Simon - Diagramm von $GaBr_3$

Ausgehend von Raumtemperatur wird die Bildung einer neuen (wahrscheinlich Hochtemperatur -) Phase insbesondere durch das zusätzliche Auftreten der Linie bei $\theta = 9.16°$ angezeigt. Während die Tieftemperaturphase nur an Sublimaten beobachtet wird, kann die Hochtemperaturphase durch langsames Abkühlen einer Schmelze bei Raumtemperatur metastabil erhalten werden. Die Rückumwandlung in die Tieftemperaturmodifikation unterliegt offenbar kinetischer Hemmung. Röntgenographische Untersu-

chungen von Hönle (1985) bestätigen diese Phasenumwandlung. Besonders auffällig ist die bei höheren Temperaturen zu beobachtende Aufspreizung von Linien. Ein Vergleich mit den nur unter Benutzung der Lageparameter der Bromatome der Sub- bzw. der Überstruktur von $GaBr_3$ (s. Kap. 2.6.2) berechneten Röntgenpulverdiagrammen zeigt, daß diese Linien den Halogenatomen zuzuordnen sind. Nach den strukturanalytischen Untersuchungen und den unter Benutzung der Lageparameter der Sub- bzw. der Überstruktur berechneten Röntgenpulverdiagrammen (s. Kap. 2.6.2 und 6.5) kann als sicher angenommen werden, daß die Hochtemperaturphase untersucht wurde. Strukturelle Informationen zur Tieftemperaturmodifikation liegen bisher nicht vor. Die nur geringfügige Änderung des Beugungsmusters am Umwandlungspunkt läßt auf engere strukturelle Verwandtschaft der beiden Modifikationen schließen.

Neben der unter Änderung der Koordinationszahl der Metallatome und der Art der Packung der Halogenatome ablaufenden Phasenumwandlung bei InI_3 stellt die unter Ausbildung verwandter Strukturen ablaufende Phasenumwandlung beim $GaBr_3$ eine weitere Art der Polymorphie von Erden - III - Halogeniden dar.

2.8 Zusammenfassende Betrachtung

Die thermoanalytischen Untersuchungen der quasibinären Systeme AlX_3' - AlX_3'' (X'/'' = Cl, Br, I) erbrachten keine neuen Hinweise auf mögliche Polymorphie der Randkomponenten. Verbindungsbildung wird nur im System $AlBr_3$ - AlI_3 in Form einer intermediären Phase mit Schmelzmaximum bei einer Zusammensetzung AlI_2Br beobachtet. Röntgenographische Untersuchungen lassen eine strukturelle Verwandtschaft dieser Phase zur $1/\infty$ - Kettenstruktur des AlI_3 vermuten.

Die Ausbildung einer Mischkristallphase α - $InI_{3-x}Br_x$ ($x \leq 1$) im System InI_3 - $InBr_3$ entspricht einer Stabilisierung der roten Tieftemperaturmodifikation von InI_3 . An einem durch Kühlungskristallisation gezüchteten Kristall der Zusammensetzung InI_2Br wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert im Tieftemperatur - $CrCl_3$ - Typ mit annähernd hexagonal dichtester Packung der Halogenatome und geordneter 2/3 Besetzung der oktaedrischen Lücken jeder zweiten Doppelschicht der Halogenmatrix durch Indiumatome. Über die Strukturkenntnis von InI_2Br und Röntgenpulveruntersuchungen an α - InI_3 konnte nachgewiesen werden, daß auch α - InI_3 im Tieftemperatur - $CrCl_3$ - Typ kristallisiert. α - InI_3 ist die bei Raumtemperatur stabile Phase und wandelt sich bei +57°C endotherm in die bekannte gelbe β - Phase um. Hierbei findet ein Wechsel von etwa hexagonal dichtester Packung der Halogenatome zu etwa kubisch dichtester Packung der Halogenatome bei gleichzeitiger Änderung der Koordination der Metallatome von oktaedrisch nach tetraedrisch statt. Die Rückumwandlung unterliegt offenbar kinetischer Hemmung, kann aber durch Temperaturabsenkung auf +5°C begünstigt werden.

Nach Kenntnis der Kristallstrukturen der Randphasen des Systems InI_3 - $InBr_3$ ist auch die ausgeprägte Tendenz zur Mischkristallbildung zu verstehen. Bei gleicher 2/3 Besetzung der oktaedrischen Lücken einer dichtesten Packung der Halogenatome durch Indiumatome unterscheiden sich die Kristallstrukturen von α - InI_3 und $InBr_3$ nur bezüglich der Packungsart der Halogenatome. Während in α - InI_3 eine hexagonal dichteste Packung der Iodatome vorliegt, wird in $InBr_3$ eine kubisch dichteste Packung der Halogenatome ausgebildet.

Während sich reines α - InI_3 bereits bei +57°C in die ß - Phase umwandelt, kann diese Umwandlungstemperatur durch Ausbildung einer Mischkristallphase α - $InI_{3-x}Br_x$ ($x \leq 1$) zu höheren Temperaturen verschoben werden. Im Gegensatz zu der offenbar kinetisch gehemmten Rückumwandlung von reinem ß - InI_3 nach α - InI_3 verläuft die Umwandlung der entsprechenden Mischkristallphase nahezu ungehindert.

Röntgenographische Untersuchungen belegen das Vorliegen von Polymorphie auch bei $GaBr_3$. Die Tieftemperaturphase wandelt sich bei ca. 100°C in die bei Raumtemperatur metastabil zu haltende Hochtemperaturphase um. Erste strukturanalytische Untersuchungen an einem aus einer Schmelze gezüchteten $GaBr_3$ - Kristall zeigen, daß die Hochtemperaturphase von $GaBr_3$ in einer orthorhombischen Überstruktur kristallisiert. Nach der Strukturanalyse an der Subzelle sind die Bromatome annähernd kubisch dichtest gepackt, wobei die Galliumatome in tetraedrischen Lücken dieser Matrix positioniert sind. Aus je zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften $GaBr_2Br_{2/2}$ - Tetraedern entstehen dimere Ga_2Br_6 - Baueinheiten. Neben diesen isolierten Baueinheiten werden in der Substruktur zusätzlich aufgrund von Unterbesetzung bestimmter Galliumatome entstehende Bänder kantenverknüpfter Ga_2Br_6 - Einheiten entlang [100] gebildet. Kurze Ga - Ga - Abstände innerhalb der Bänder zeigen die Schwäche des Substrukturmodells. Aufgrund schlechter Datenqualität sowie mangelnder Überbestimmung kann für die vollständige (Über-) Struktur nur ein vorläufiges Strukturmodell beschrieben werden. Unter Beibehaltung der Halogenmatrix sowie der bereits in der Substruktur geordneten Ga_2Br_6 - Einheiten treten als zusätzliche Bauelemente unendliche Schrauben eckenverknüpfter $GaBr_4$ - Einheiten entlang [100] auf. Entgegengesetzter Drehsinn dieser Schrauben sowie ihre alternierende Anordnung parallel [001] erklären den Tatbestand der zu beobachtenden Überstruktur. Die Hochtemperaturphase von $GaBr_3$ enthält nach dem Modell sowohl Strukturelememente des GaI_3 als auch des AlI_3 . Die endgültige Klärung der Kristallstruktur der Hochtemperaturphase von $GaBr_3$ bleibt weiteren Strukturuntersuchungen vorbehalten.

Strukturelle Informationen über die Tieftemperaturphase von $GaBr_3$ liegen zur Zeit nicht vor. Röntgenpulveruntersuchungen weisen aufgrund großer Ähnlichkeiten der Pulverdiagramme von Hoch- und Tieftemperaturmodifikation auf eine ausgeprägte Strukturverwandtschaft hin. Die Phasenumwandlung bei ca. 100°C läuft insbesondere unter Beibehaltung der Packungsart der Bromatome ab. Der molekulare Aufbau der Hochtemperaturphase von $GaBr_3$ erklärt zwanglos den niedrigen Schmelzpunkt.

3. ALUMINIUMCHALKOGENIDE

Aus der Gruppe der Aluminiumchalkogenide sind mit Ausnahme der in dieser Arbeit nicht berücksichtigten Aluminiumoxide insbesondere die Verbindungen Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te) bekannt und näher untersucht; Tab. 3.1 faßt die wichtigsten Daten zusammen. Chalkogenide mit einer von Al_2Y_3 abweichenden Zusammensetzung sind bisher kaum untersucht.

Die wesentlichste Arbeit auf dem Gebiet der Aluminiumsulfide Al_2S_3 stammt von Flahaut (1952). Al_2S_3 ist polymorph und kristallisiert unter Normalbedingungen in drei Modifikationen, einer bei Raumtemperatur stabilen α - Phase (hexagonal, geordnete Defekt - Wurtzit - Struktur), die sich oberhalb 1000°C in eine Hochtemperaturmodifikation γ - Al_2S_3 (rhomboedrisch, Korund - Struktur) umwandelt, sowie einer nur in Anwesenheit von Al_4C_3 zwischen 1000°C und 1100°C stabilen β - Phase (hexagonal, statistische Defekt - Wurtzit - Struktur). Unter hohem Druck kristallisiert Al_2S_3 tetragonal im Defekt - Spinell - Typ des β - In_2S_3 (Donohue (1970); Steigmann et al. (1965)) mit geordneter Verteilung der Leerstellen. Nach Haeuseler et al. (1981) kann diese tetragonale Hochdruckmodifikation auch unter Normaldruck durch Darstellung aus den Elementen bei 750°C erhalten werden. Mehrtägiges Tempern bei 1000°C führt zu irreversibler Umwandlung in die α - Phase. Eine weitere, nur unter Zusatz von Arsen bzw. bei höheren Drücken zu erhaltene kubische Modifikation von Al_2S_3 wird von Schäfer et al. (1963) sowie Range & Hübner (1973) beschrieben. Diese kubische Phase kristallisiert im Defekt - Spinell - Typ mit statistischer Verteilung der Leerstellen und wandelt sich unter Normaldruck bereits oberhalb 700°C in die α - Phase um. Nach thermoanalytischen Untersuchungen im System Al - Al_2S_3 (Førland et al. (1974)) ist zwischen 1010°C und 1060°C die Existenz einer intermediären Phase AlS anzunehmen. Die Phasenumwandlung α - Al_2S_3 → γ - Al_2S_3 wird bei 1010°C beobachtet; Al_2S_3 schmilzt kongruent bei 1100°C.

Die Darstellung von Al_2Se_3 gelingt nach Klemm et al. (1948) durch Überleiten von gasförmigen Selen über auf 600 - 640°C erhitztes Aluminium unter inerten Bedingungen. Das entstehende hellgelbe Produkt ist außerordentlich

Tab. 3.1 Aluminiumchalkogenide Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te)

(KS = Kristallsystem ; AP = Anionenpackung ; KZ = Koordinationszahl des Aluminiums ;
D-W = Defekt - Wurtzit - Typ ; D-Sp = Defekt - Spinell - Typ)

Al_2Y_3	a (Å)	b (Å) β (°)	c (Å)	KS RG	AP	KZ	Struktur	Literatur
α - Al_2S_3	6.423(3)		17.83 (2)	hexagonal	hcp	4	geord. D-W	Flahaut (1952)
β - Al_2S_3	3.579(4)		5.829(7)	hexagonal	hcp	4	statist. D-W	Flahaut (1952)
γ - Al_2S_3	6.47 (1)		17.27 (6)	rhomboedr.	hcp	6	Korund-Typ	Flahaut (1952)
Tetrag. Al_2S_3	7.026(1)		29.819(1)	tetragonal	ccp	4+6	geord. D-Sp	Donohue (1970)
Kub. Al_2S_3	9.94			kubisch Fd3m	ccp	4+6	statist. D-Sp	Schäfer et al. (1963) Range & Hübner (1973)
Al_2Se_3	11.68 (0)	6.73(3) 121.1 (1)	7.32 (9)	monoklin Cc	hcp	4	geord. D-W	Steigmann & Goodyear (1966)
Kub. Al_2Se_3	10.45			kubisch Fd3m	ccp	4+6	statist. D-Sp	Range & Hübner (1973)
Al_2Te_3	4.07		6.93	hexagonal	hcp	4	statist. D-W	Mirgalovskaya & Skudnova (1959)

hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an feuchter Luft schnell unter Freisetzung von H_2Se. Schneider & Gattow (1954) erhalten unter gleichen Bedingungen ein weißes Produkt, welches - wie auch die von Klemm et al. (1948) dargestellte Verbindung - Aluminiumüberschuß in Bezug auf die Zusammensetzung Al_2Se_3 aufweist. Nach Steigmann & Goodyear (1966) kann Al_2Se_3 durch Darstellung aus den Elementen in evakuierten Quarzglasampullen bei 1000°C als graues, polykristallines Material gewonnen werden. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß bei der Darstellung von Al_2Se_3 aus den Elementen in Quarzglasampullen oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium Reaktionen der Schmelze mit dem Ampullenmaterial stattfinden, und somit die Erhaltung eines phasenreinen Produktes nicht gewährleistet ist (s. auch Kap. 3.1). In allen aufgeführten Fällen ist kein Schmelzpunkt für Al_2Se_3 angegeben. Nach Röntgenpulveruntersuchungen an weißem Al_2Se_3 (Schneider & Gattow (1954)) kristallisiert die Verbindung im Defekt - Wurtzit - Typ mit teilweise geordneter Verteilung der Aluminiumatome. Durch Sublimation von Al_2Se_3 von 1300°C auf Raumtemperatur soll eine weiße Hochtemperaturphase erhaltbar sein, die metastabil bei Raumtemperatur haltbar ist und ein sehr linienreiches Röntgenpulverdiagramm aufweist (Schneider & Gattow (1954)). Weitere Untersuchungen an dieser Hochtemperaturphase liegen nicht vor. Nach neueren Röntgenpulveruntersuchungen (Steigmann & Goodyear (1966)) kristallisiert graues Al_2Se_3 in einer zu α - Ga_2S_3 (Goodyear & Steigmann (1963)) isotypen, vom Defekt - Wurtzit - Typ ableitbaren monoklinen Überstruktur. Die Verteilung der Leerstellen erfolgt in geordneter Weise parallel [001]. Eine im Defekt - Spinell - Typ mit statistischer Verteilung der Leerstellen kristallisierende kubische Hochdruckmodifikation von Al_2Se_3 wandelt sich unter Normaldruck bei 350°C in die monokline Phase um (Range & Hübner (1973)).

Eine thermoanalytische Untersuchung des Systems Al - Se erfolgte in Abkühlphase an nicht verschlossenen Proben unter CO_2 - Atmosphäre (Chikashige & Aoki (1917)). Demnach existiert intermediär nur die kongruent bei 950°C schmelzende Verbindung Al_3Se_4. Da bei den Messungen kondensierte Bedingungen nicht gewährleistet waren, ist weder der Verlauf der Liquiduskurven noch die Zusammensetzung der intermediären Verbindung eindeutig zu ermitteln gewesen. Nach Mirgalovskaya & Skudnova (1959)

schmilzt Al_2Se_3 bei 980°C. Weitere thermoanalytische Untersuchungen im System Al - Se liegen nicht vor.

Die Darstellung von Al_2Te_3 erfolgt durch Zugabe von Tellur zu unter Stickstoffatmosphäre in einem Korundtiegel aufgeschmolzenen Aluminium (Klemm et al. (1948)). Das noch kurzzeitig bei 800 - 900°C getemperte Produkt hat metallisches Aussehen. Sublimationsversuche an Al_2Te_3 von 1200°C auf Raumtemperatur führen zu einem Sublimat der mittleren Zusammensetzung des ursprünglich vorgelegten Produktes; Röntgenpulveruntersuchungen an diesem Sublimat zeigen jedoch ausschließlich das Beugungsmuster des Tellurs (Klemm et al. (1948)). Zur Erklärung dieses Sachverhaltes wird die Existenz eines in amorpher Form anfallenden niederen Tellurids unbekannter Zusammensetzung und gleicher Flüchtigkeit wie Tellur angenommen. Angaben zum Schmelzverhalten und zum Röntgenpulverdiagramm von Al_2Te_3 werden nicht gemacht. Ein von Mirgalovskaya & Skudnova (1959) unter ähnlichen Bedingungen bei 1000°C dargestelltes Produkt hat dunkelgraues, metallisches Aussehen und schmilzt bei 895°C. Die Verbindung ist außerordentlich hydrolyseempfindlich und zersetzt sich an feuchter Luft schnell unter Freisetzung von H_2Te. Die Röntgenpulveruntersuchungen lassen für Al_2Te_3 eine hexagonale Struktur im Defekt - Wurtzit - Typ vermuten (s. Tab. 3.1).

Erste thermoanalytische Untersuchungen im System Al - Te sind von Chikashige & Nose (1917) durchgeführt worden. Die Messungen erfolgten an offenen Proben in Abkühlphase unter Wasserstoffatmosphäre. Das System zeigt neben der bei 895°C kongruent schmelzenden Verbindung Al_2Te_3 eine weitere bei 551°C peritektisch schmelzende Phase Al_5Te. Al_2Te_3 ist dimorph mit einer erheblichen Phasenbreite in Richtung auf die Randkomponente Tellur. Da alle Messungen in offenen Probengefäßen erfolgten, sind weder Liquidusverläufe noch die Zusammensetzungen der intermediären Phasen eindeutig gesichert. Eine neuere Untersuchung im System Al - Te zeigt lediglich die bei ca. 900°C kongruent schmelzende Phase Al_2Te_3 ohne Phasenbreite und Phasenumwandlung (Said et al. (1981)). Die Existenz einer tellurreichen Phase wird zwar angenommen, experimentell jedoch nicht belegt. Eine vergleichende Betrachtung und Diskussion der Er-

gebnisse der thermoanalytischen Untersuchungen im System Al - Te der Literatur findet sich in Kap. 3.3.1.

Mit den vorliegenden Untersuchungen wird versucht, einen klärenden Beitrag zur Verbindungs- und Phasenvielfalt insbesondere in den Systemen Al - Se und Al - Te zu leisten.

3.1 Darstellung der Verbindungen Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te)

Für jedes Chalkogenid werden verschiedene Darstellungsmethoden unter Berücksichtigung der jeweiligen Vor- und Nachteile angegeben.

Al_2S_3 : 1) Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und Schwefel (Riedel de Haen, 99.5%) werden in evakuierten Quarzglasampullen langsam mit 50°C/d auf 800°C erhitzt. Passivierungserscheinungen (Bildung von Al_2S_3 auf der Oberfläche von noch nicht umgesetzten Aluminium) verhindern einen quantitativen Umsatz, so daß das Produkt noch erhebliche Mengen freien Schwefel enthält; dieser wird durch Sublimation von 250°C auf Raumtemperatur vom Produkt abgetrennt. Nach Mörsern dieses ersten Reaktionsproduktes unter Argon wird eine entsprechende Menge Schwefel erneut zugesetzt, und das System nochmals wie oben beschrieben erhitzt. Um ein phasenreines Produkt zu erhalten ist dieser Vorgang mehrmals zu wiederholen. Die insgesamt auftretenden Verluste führen zu einer unbefriedigenden Ausbeute an reinem Al_2S_3 .

2) Beim Überleiten von gasförmigen Schwefel über eine Aluminiumschmelze werden die unter 1) bereits erwähnten Passivierungs-

erscheinungen verstärkt, so daß noch geringere Ausbeuten an Al_2S_3 erhalten werden.

3) Einfacher und schneller kann Al_2S_3 durch zweifache Umsetzung der Elemente mit jeweils der Hälfte der stöchiometrischen Menge von Schwefel erhalten werden. Die Gemische werden in evakuierten Quarzglasampullen mit 50°C/d auf 600°C erhitzt und 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das zunächst entstandene schwärzliche Zwischenprodukt wird unter Argon gemörsert, mit der restlichen Schwefelmenge (etwa 1%-iger Überschuß) versetzt und erneut auf 700°C (50°C/d) erhitzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 48 Stunden bei 800°C angelassen. Der überschüssige Schwefel wird anschließend von 250°C auf Raumtemperatur aus dem Produkt sublimiert. Das entstandene Al_2S_3 ist gräulich - weiß und sehr hydrolyseempfindlich. DTA - Untersuchungen zeigen bis 800°C keine thermischen Effekte. Wegen des hohen Schmelzpunktes von Al_2S_3 (ca. 1100°C) wurde auf dessen Bestimmung aus apparatetechnischen Gründen verzichtet. Das Röntgenpulverdiagramm (s. Kap. 6.5) zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem von Donohue (1970) für die tetragonale Phase (s. Kap. 3, Tab. 3.1) angegebenen Diagramm.

Al_2Se_3: 1) Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertes Selen (Ventron, 99.99%) werden in evakuierten Quarzglasampullen mit 100°C/h auf 1000°C erhitzt. Diese Temperatur wird fünf Stunden gehalten und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die abgekühlten Ampullen sind durch Einwirkung der Schmelze auf das Quarzglas stark angegriffen und weisen im Bereich der abgekühlten Schmelze Risse auf. Das entstandene ockerfarbene Produkt ist außerordentlich hart und läßt sich nur schwer von der Ampullenwandung entfernen. Durch die Risse in den Ampullen ist das Produkt zudem partiell hydrolysiert. Mehrmalige Wiederholung des Versuches mit Variation der Endtemperaturen,

Temperzeiten sowie der Heiz- und Kühlungsgeschwindigkeiten führten jeweils zu entsprechenden Ergebnissen. Neben der bekannten Tatsache, daß reine Aluminiumschmelzen mit Quarzglas reagieren, kann festgestellt werden, daß auch Aluminiumchalkogenidschmelzen die Quarzglasampullen angreifen. DTA - Untersuchungen an so aus der Schmelze dargestellten Produkten weisen eine Reihe nicht zuzuordnender thermischer Effekte auf; Röntgenpulveruntersuchungen zeigen weiterhin, daß neben Al_2Se_3 auch $SiSe_2$ gebildet wurde.

2) Darstellungsversuche durch Überleiten von gasförmigem Selen über eine Aluminiumschmelze nach dem von Klemm et al. (1948) vorgeschlagenen Verfahren führen aufgrund von Passivierungserscheinungen zu unvollständiger Umsetzung und nur geringen Ausbeuten.

3) Daher wurde eine Präparationsmethode gewählt, bei der die Reaktionstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium liegen. Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertes Selen (Ventron, 99.99%; etwa 1%-iger Überschuß) werden mit 50°C/d auf 450°C und danach mit 25°C/d auf 600°C erhitzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird diese Temperatur 48 Stunden gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das voluminöse, hellgraue Produkt (s. Abb. 3.1 und 3.2) durch Schütteln der Ampulle aufgelockert. Überschüssiges Selen wird unter mehrmaligem Wenden der Ampulle durch Sublimation von 500°C auf Raumtemperatur aus dem Produkt entfernt. Schmp. : 940°C (s. Kap. 3.2), Chikashige & Aoki (1917) : 950°C, Mirgalovskaya & Skudnova (1959) : 980°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem nach Strukturparametern für monoklines Al_2Se_3 von Steigmann & Goodyear (1966) berechneten Diagramm (s. Kap. 6.5).

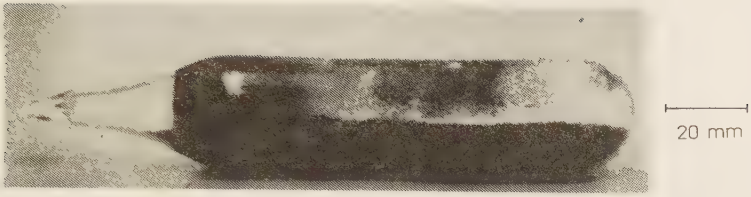


Abb. 3.1 Ampulle mit einem 2 : 3 - Gemisch von Al und Se vor der Reaktion

Abb. 3.2 Ampulle (s. Abb. 3.1) nach der Reaktion zu Al_2Se_3

Al_2Te_3 : 1) Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertes Tellur (Ventron, 99.999%) werden in evakuierten Qarzglasampullen mit 100°C/h auf 1000°C erhitzt und nach zwei Stunden langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die bei der Darstellung verwendeten Ampullen sind durch die Schmelze angegriffen und zeigen im Bereich der erstarrten Schmelze zudem Risse. Das entstandene rötliche Produkt zeigt Merkmale, die auf das Vorliegen einer Schichtenstruktur hinweisen. Die Risse der Ampullen führen zudem zu einer partiellen Hydrolyse des Reaktionsproduktes. Zweiwöchiges Tempern von gemörsertem, über die Schmelze dargestelltem Al_2Te_3 zwischen 700 - 750°C führt zu partieller

Sublimation, wobei rubinrote, optisch klare Kristalle mit plattigem Habitus und ausgeprägt hexagonaler Tracht entstehen. Die energiedispersive Röntgenanalyse (s. Kap. 6.1) des Kristallmaterials zeigt das ausschließliche Vorliegen der Elemente Silizium und Tellur. Das Röntgenpulverdiagramm stimmt gut mit dem nach Strukturparametern von Si_2Te_3 (Ploog et al. (1976)) berechneten Diagramm überein.

2) In Analogie zu der Darstellung von Al_2Se_3 wurde daher eine Methode gewählt, bei der die Reaktionstemperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von Aluminium liegen. Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertes Tellur (Ventron, 99.999%; etwa 1%-iger Überschuß) werden mit 50°C/d auf 450°C und hiernach mit 25°C/d auf 600°C erhitzt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird diese Temperatur 48 Stunden gehalten; danach wird langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Gegensatz zu Al_2Se_3 fällt Al_2Te_3 dabei in größeren, teilweise recht festen Stücken an, die durch Schütteln der Ampulle weitgehend zerkleinert werden können. Unter mehrmaligem Wenden der Ampulle wird überschüssiges Tellur durch Sublimation von 500°C auf Raumtemperatur von dem Reaktionsprodukt abgetrennt. So entstandenes Al_2Te_3 ist rötlich braun gefärbt und zeigt nach dem Mörsern eine dunkelorange Farbe. Schmp. : 903°C (s. Kap. 3.3.2), Chikashige & Nose (1917) : 895°C, Said et al. (1981) : ca. 900°C. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt keine Ähnlichkeit mit dem von Mirgalovskaya & Skudnova (1959) für hexagonales Al_2Te_3 (s. Kap. 3, Tab. 3.1) angegebenen Diagramm.

Alle Aluminiumchalkogenide Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te) sind außerordentlich hydrolyseempfindlich und reagieren an feuchter Luft umgehend unter Freisetzung der jeweiligen Chalkogenwasserstoffe. Dies trifft insbesondere auf Al_2Se_3 und Al_2Te_3 zu. Im Falle von Al_2Te_3 bildet sich infolge der Instabilität von H_2Te unter Normalbedingungen sofort elementares Tellur, so daß die Produkte eine schwarze Farbe annehmen.

3.2 Verbindungsbildung und Phasenbeziehungen im binären System Al - Se

Wegen der in Kap. 3.1 bei der Darstellung von Al_2Se_3 bereits beschriebenen Aggressivität aluminiumreicher Schmelzen gegenüber Quarzglas bei höheren Temperaturen wurden Proben mit einem Selengehalt < 60 Atom-% nicht in die Schmelze gebracht, sondern lediglich mit 25°C/d auf 600°C erhitzt und bei dieser Temperatur ca. drei Wochen angelassen. Um durch Sublimation von Selen bedingte Separationserscheinungen zu vermeiden wurden die Ampullen mehrmals in ihrer Lage im Ofen verändert. Alle Proben der Zusammensetzung > 60 Atom-% Selen wurden kurzzeitig bei 500 - 550°C (mindestens partiell aufgeschmolzen) zur Reaktion gebracht, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend zur Gleichgewichtseinstellung ca. drei Wochen bei 150°C getempert. Alle Proben wurden nur jeweils einer Messung unterzogen. Abb. 3.3 zeigt das Ergebnis der differenzthermoanalytischen Untersuchungen.

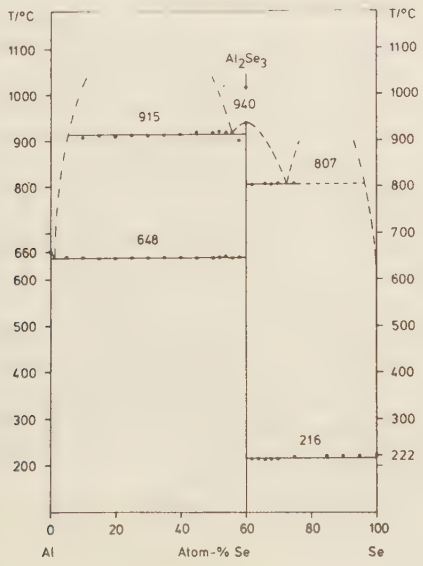


Abb. 3.3

Phasenbeziehungen im System Al - Se

Das System enthält nur die bei 940°C kongruent schmelzende Verbindung Al_2Se_3 . Röntgenpulveruntersuchungen bei Raumtemperatur über den gesamten Zusammensetzungsbereich bestätigen die Ergebnisse der DTA - Untersuchungen. Aufgrund der bereits geschilderten Aggressivität der Schmelzen des Systems gegenüber Quarzglas wurden die thermischen Effekte im Bereich der Liquiduskurven als nicht eindeutig sicher eingestuft, so daß die Verläufe lediglich gestrichelt und ohne Angabe von Meßpunkten dargestellt sind. Das System zeigt sowohl auf der aluminium- als auch auf der selenreichen Seite Entmischungsbereiche im flüssigen Zustand (Monotektikalen bei 915°C und 807°C). Einmal in die Schmelze gebrachte und abgeschreckte Proben zeigen entsprechende Separationserscheinungen.

In Kap. 3 wurde erwähnt, daß das System Al - Se bereits von Chikashige & Aoki (1917) thermoanalytisch untersucht worden ist. Im Gegensatz zu der vorliegenden Untersuchung werden die Monotektikalen bei 915°C und 807°C jedoch nicht beobachtet, sondern lediglich abgeflachte Liquidusverläufe angegeben. Ansonsten liegt - abgesehen von dem mit 648°C zu niedrig gemessenen Schmelzpunkt des Aluminiums - grundsätzliche Übereinstimmung hinsichtlich der eutektischen Temperaturen vor. Der von Mirgalovskaya & Skudnova (1959) für Al_2Se_3 ermittelte Schmelzpunkt von 980°C erscheint zu hoch; der von Chikashige & Aoki (1917) gemessene Schmelzpunkt von 950°C entspricht etwa dem Ergebnis dieser Untersuchung. Die von Schneider & Gattow (1954) angenommene Dimorphie von Al_2Se_3 kann weder differenzthermoanalytisch noch röntgenographisch bestätigt werden. Der Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von bei 600°C dargestellten Proben mit den von aufgeschmolzenen und anschließend abgeschreckten Proben zeigt identische Beugungsmuster. Guinier - Simon - Untersuchungen (s. Kap. 6.1) an Al_2Se_3 von Raumtemperatur bis zu 750°C zeigen keine Veränderung des Beugungsmusters. Bei dem von Schneider & Gattow (1954) durch Sublimation von Al_2Se_3 von 1300°C auf Raumtemperatur in einer Quarzglasapparatur erhaltenen weißen Sublimat handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine Hochtemperaturphase von Al_2Se_3 sondern um durch Reaktion mit Quarzglas gebildetes $SiSe_2$.

3.3 Das binäre System Al - Te

Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, liegen über die Verbindung Al_2Te_3 nur wenige Informationen vor. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es daher, weitere Ergebnisse zur genauen Charakterisierung dieser Phase zu erhalten. Aufgrund der in der Literatur beschriebenen widersprüchlichen Angaben wurde eine Neubestimmung des Systems Al - Te durchgeführt.

3.3.1 Literaturübersicht und Diskussion

Erste thermoanalytische Untersuchungen des Systems Al - Te sind von Chikashige & Nose (1917). Abb. 3.4 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen.

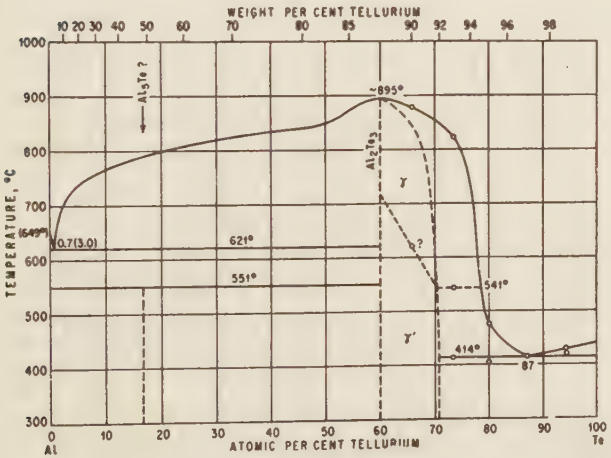


Abb. 3.4 Phasenbeziehungen im System Al - Te nach Chikashige & Nose (1917)

Die Proben wurden in offenen Gefäßen unter Wasserstoffatmosphäre aufgeschmolzen und in Abkühlphase vermessen. Das System enthält die intermediären Verbindungen Al_5Te und Al_2Te_3 . Al_5Te zerfällt peritektisch bei 551°C in Aluminium und Al_2Te_3 ; Al_2Te_3 schmilzt kongruent bei 895°C und weist eine ausgedehnte Phasenbreite mit zunehmendem Tellurgehalt auf. Weiterhin wird eine Phasenumwandlung von Al_2Te_3 beobachtet, deren Umwandlungstemperatur mit zunehmendem Tellurgehalt von 710°C auf 541°C abfällt.

Eine weitere Untersuchung des Systems Al - Te basiert auf differenzthermoanalytischen und kalorimetrischen Messungen (Said et al. (1981)); die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 dargestellt. Die Untersuchungen wurden unter Argonatmosphäre an Mischungen der Elemente durchgeführt, die in offenen Korundtiegeln sechs Stunden in der Schmelze gehalten und anschließend 48 Stunden unterhalb des ersten thermischen Effektes getempert worden waren.

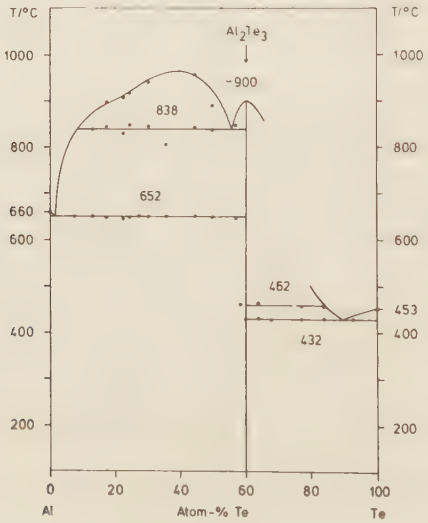


Abb. 3.5

Phasenbeziehungen im System Al - Te nach Said et al. (1981)

Das System zeigt nur die intermediäre Verbindung Al_2Te_3 , welche bei ca. 900°C kongruent schmilzt. Der Schmelzpunkt von Al_2Te_3 wurde über kalorimetrische Messungen extrapoliert. Auf der aluminiumreicheren Seite wird oberhalb 838°C Entmischung im flüssigen Zustand beobachtet. Auf der tellurreicheren Seite wird neben der Eutektikalen bei 432°C ein weiterer thermischer Effekt bei 462°C gemessen, der einer zusätzlichen, nicht näher charakterisierten intermediären Phase zugeordnet wird. Da im offenen System, insbesondere auf der tellurreicheren Seite, bei höheren Temperaturen Substanzverluste durch Sublimation auftreten, wurde der Liquidusverlauf nicht vollständig bestimmt.

Bei vergleichender Betrachtung der Literaturergebnisse wird eine Reihe von Inkonsistenzen deutlich, die sowohl Monotektikalen, Phasenbreiten und Phasenumwandlungen als auch die tatsächlich existierende Vielfalt intermediärer Phasen betrifft. Unter den von Chikashige & Nose (1917) gewählten Versuchsbedingungen ist anzunehmen, daß Entmischungs- und Separationserscheinungen bei Proben der Zusammensetzung < 60 Atom-% Tellur zu zusätzlichen thermischen Effekten und damit zur Annahme der Bildung einer Phase Al_5Te geführt haben. Die Bildung von Al_5Te (allerdings als amorphe Phase) wurde später von Ferro et al. (1980) beim thermischen Abbau von Al_2Te_3 im Temperaturbereich von 265°C bis 487°C angenommen. Ein weiterer Widerspruch bezieht sich auf die Polymorphie von Al_2Te_3 , da die Phasenumwandlung nur auf der tellurreichen nicht aber auf der aluminiumreichen Seite gemessen wurde.

Nach Mirgalovskaya & Skudnova (1959) kristallisiert Al_2Te_3 in einer Defekt - Wurtzit - Struktur mit statistischer Verteilung der Leerstellen (s. Kap. 3, Tab. 3.1). Neuere Röntgenpulveruntersuchungen an kristallisierten Gläsern der Zusammensetzung $Al_{23}Te_{77}$ (Parthasarathy & Gopal (1984)) lassen ebenfalls eine Defekt - Wurtzit - Struktur für Al_2Te_3 vermuten.

Ein wesentlicher Mangel in den experimentellen Bedingungen, sowohl der Untersuchungen von Chikashige & Nose (1917) als auch von Said et al. (1981), liegt sicher in der Tatsache, daß in offenen Gefäßen gemessen wurde und konstante Probenzusammensetzungen damit nicht gewährleistet sein konnten.

3.3.2 Phasenbeziehungen im System Al - Te

Für die Systemuntersuchungen wurden definierte Mischungen von Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertem Tellur (Ventron, 99.999%) in DTA - und normale Ampullen aus Quarzglas gefüllt und am Vakuum unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Proben mit einer Zusammensetzung < 60 Atom-% Tellur wurden nicht aufgeschmolzen, sondern mit 25°C/d auf 750°C erhitzt, sieben bis acht Stunden bei dieser Temperatur gehalten, auf 600°C abgekühlt und bei dieser Temperatur ca. vier Wochen angelassen. Ausgehend von der metallisch - grauen Farbe des Aluminiums war mit zunehmendem Tellurgehalt verstärktes Auftreten der dunkelorangen Farbe von Al_2Te_3 (s. Kap. 3.1) zu beobachten. Die Proben der Zusammensetzung > 60 Atom-% Tellur wurden kurzzeitig bei 550 - 600°C (mindestens partiell aufgeschmolzen) zur Reaktion gebracht, in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend ca. vier Wochen bei 350°C getempert. Alle Proben wurden jeweils nur einer Messung unterzogen. Abb. 3.6 zeigt das Ergebnis der Systemuntersuchung. Wegen der möglichen Reaktion aluminium-

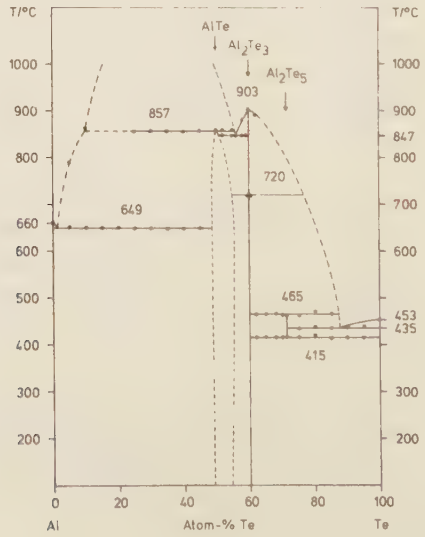


Abb. 3.6

Phasenbeziehungen im System Al - Te

reicher Schmelzen mit dem Ampullenmaterial wurden die thermischen Effekte im Bereich der Liquiduskurven als nicht eindeutig interpretierbar eingestuft, so daß der Liquidusverlauf nur gestrichelt angegeben ist. Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur von Al_2Te_3 sowie der Ausdehnung der Phasenbreite von AlTe erfolgte röntgenographisch.

Das System Al - Te enthält die intermediären Phasen AlTe, Al_2Te_3 und Al_2Te_5 . AlTe schmilzt syntektisch bei 857°C und weist eine Phasenbreite in Richtung Al_2Te_3 auf. Al_2Te_3 schmilzt kongruent bei 903°C und ist dimorph; eine bei Raumtemperatur stabile α - Phase wandelt sich bei 720°C in eine Hochtemperaturphase ß - Al_2Te_3 um. Al_2Te_5 bildet sich erst bei 415°C und schmilzt peritektisch bei 465°C. Der Nachweis, daß diese Phase tatsächlich der Zusammensetzung Al_2Te_5 entspricht, wurde mit DTA - Untersuchungen geführt : Bei 350°C getemperte Proben der Zusammensetzung 62 - 71 Atom-% Tellur zeigten neben den thermischen Effekten bei 415°C und 465°C zunächst den Effekt der Eutektikalen bei 435°C. Nach 40 - stündigem Anlassen bei 450°C und anschließendem Abkühlen auf Temperaturen unterhalb 415°C wurde bei erneutem Aufheizen ausschließlich die Bildung der Phase bei 415°C und die Peritektikale bei 465°C gemessen. Alle Proben der Zusammensetzung > 71 Atom-% Tellur wiesen auch nach längerem Tempern bei 450°C einen der Eutektikalen bei 435°C zuzuordnenden Effekt auf.

Differenzthermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen an mit 25°C/d bis 600°C erhitzten und anschließend ca. vier Wochen bei dieser Temperatur angelassenen Proben der Zusammensetzung < 60 Atom-% Tellur zeigten, daß sich so behandelte Proben noch nicht vollständig im Gleichgewicht befanden. Dies soll an zwei Beispielen erläutert werden : Bei 600°C getemperte Proben der Zusammensetzung 40- und 50 Atom-% Tellur zeigten den thermischen Effekt der Eutektikalen bei 649°C. Die Röntgenpulverdiagramme dieser Proben wiesen jedoch neben dem Beugungsmuster von Al_2Te_3 zusätzliche Reflexe der Phase AlTe auf. Wurden diese Proben zusätzlich sieben bis acht Stunden bei 750°C getempert, änderte sich das Ergebnis wie folgt : Bei einer Zusammensetzung von 50 Atom-% Tellur war der thermische Effekt im Bereich der Eutektikalen (649°C) nicht mehr vorhanden; das Röntgenpulverdiagramm wies ausschließlich die Reflexe von AlTe auf. Die

Probe mit 40 Atom-% Tellur zeigte dagegen weiterhin den thermischen Effekt der Eutektikalen bei 649°C; das Röntgenpulverdiagramm enthielt neben dem Beugungsmuster von AlTe zusätzliche Reflexe, die dem Aluminium zuzuordnen waren. Insgesamt ist hieraus zu schließen, daß Aluminium und Tellur bei niedrigen Temperaturen offensichtlich primär zu Al_2Te_3 reagieren. Kurzzeitige (sieben bis acht Stunden) Temperaturerhöhung auf 750°C führt dann zu einer weiteren Reaktion zwischen Al_2Te_3 und noch vorhandenem, nicht umgesetztem Aluminium unter der Bildung von AlTe. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit dem optisch zu beobachtenden Farbwechsel von Dunkelorange (Phasenzusammensetzung Al + AlTe + Al_2Te_3) nach intensivem Rot (reines AlTe).

Röntgenographische Untersuchungen bei Raumtemperatur bestätigen die ermittelten Phasenbeziehungen und weisen die Verbindungen AlTe und α - Al_2Te_3 als bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Phasen des Systems aus.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben von Said et al. (1981) (s. Abb. 3.5) zeigt insbesondere Unterschiede bezüglich der Existenz der Phasen AlTe und Al_2Te_5 . Annähernde Übereinstimmung besteht lediglich bei den eutektischen Temperaturen und dem Schmelzpunkt von Al_2Te_3 . Das von Chikashige & Nose (1917) bestimmte Phasendiagramm Al - Te (s. Abb. 3.4) weist ebenfalls erhebliche Unterschiede zu den hier vorgestellten Ergebnissen auf; es ist anzunehmen, daß der einer Verbindung Al_5Te zugeordnete thermische Effekt bei 551°C tatsächlich auf Inhomogenitäten der vermessenen Proben beruht.

Eine vergleichende Betrachtung der Phasenbeziehungen im System Al - Te (s. Abb. 3.6) mit den von Alapini et al. (1979) für das System Ga - Te (s. Abb. 3.7) bestimmten Beziehungen läßt interessante Parallelen erkennen. Neben der bei galliumreicheren Proben beobachteten Entmischung im flüssigen Zustand werden in Analogie zum System Al - Te die intermediären Phasen GaTe, Ga_2Te_3 und Ga_2Te_5 beobachtet. Im Gegensatz zu AlTe schmilzt GaTe jedoch kongruent. Auch auf der tellurreicheren Seite sind Ähnlichkeiten in den Existenzbereichen von Al_2Te_5 bzw. Ga_2Te_5 zu

finden : Ga_2Te_5 bildet sich erst bei höheren Temperaturen und zeigt wie Al_2Te_5 inkongruentes Schmelzverhalten; die bei 440°C im System Ga - Te bis zu der Zusammensetzung Ga_2Te_3 durchgemessene Eutektikale ist vermutlich auf entsprechende, erschwerte Gleichgewichtseinstellung zurückzuführen.

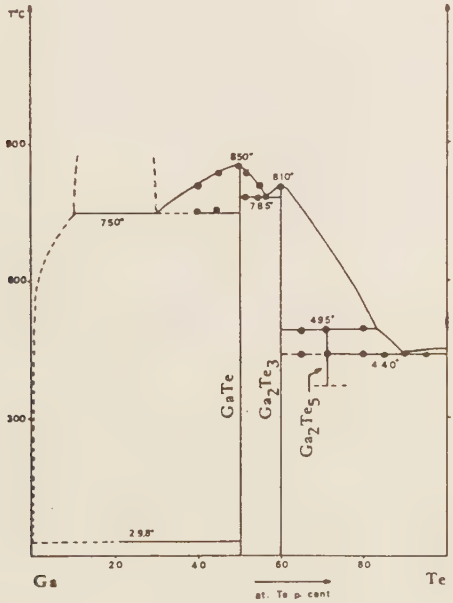


Abb. 3.7

Phasenbeziehungen im System Ga - Te nach Alapini et al. (1979)

3.3.3 Charakterisierung der Phasen AlTe und Al_2Te_5

AlTe : Die Darstellung erfolgt durch Aufheizen (1°C/h) von Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertem Tellur (Ventron, 99.999%) in evakuierten Quarzglasampullen auf 600°C und anschließendem Anlassen (zwei bis drei Tage) bei dieser Temperatur. Das entstandene Produkt besteht aus Al_2Te_3, AlTe sowie entsprechenden Mengen unumgesetzten Aluminiums. Eine weitere Abreaktion zu AlTe wird durch die oberflächliche Passivierung des Aluminiums durch Al_2Te_3 verhindert. Das Produkt wird daher unter Argon gemörsert und zur Vervollständigung der Reaktion sieben bis acht Stunden bei 750°C behandelt.

Das ungemörserte Produkt weist eine metallisch - graue Farbe auf, die beim Mörsern in eine intensive Rotfärbung übergeht. Röntgenpulveruntersuchungen bestätigen die Einphasigkeit des Produktes (s. Kap. 6.5). Weitere röntgenographische Untersuchungen an bei 750°C getemperten tellurreicheren Proben zeigen eine deutliche Phasenbreite von AlTe in Richtung auf Al_2Te_3 (s. Abb. 3.6). AlTe schmilzt syntektisch bei 857°C unter Bildung von zwei koexistierenden Schmelzen. Untersuchungen an kurzzeitig aufgeschmolzenen und abgeschreckten Proben weisen entsprechende Inhomogenitäten durch Separationseffekte auf. Weder differenzthermoanalytische noch röntgenographische Untersuchungen liefern Hinweise auf mögliche Polymorphie von AlTe.

Kristallzucht von AlTe aus der Schmelze erscheint nach Abb. 3.6 zunächst aussichtslos; inwieweit ein günstiger Verlauf des Ostwald - Miers - Bereiches eine Zucht aus der Schmelze doch ermöglicht, ist derzeit nicht untersucht. Durch langes Anlassen (ca. drei Monate) von AlTe bei Temperaturen zwischen 750°C und 800°C konnten bisher ebenfalls keine Einkristalle erhalten werden. Das Röntgenpulverdiagramm von AlTe (s. Kap. 6.5) weist weder Ähnlichkeit mit dem nach Strukturparametern

von GaTe (Alapini et al. (1979)) noch von InTe (Hogg & Sutherland (1976)) berechneten Diagramm auf, so daß eine bestehende Strukturverwandtschaft von AlTe zu diesen Phasen zunächst auszuschließen ist.

Al_2Te_5 : Stöchiometrische Mengen Aluminiumgrieß (Riedel de Haen, 99%) und feingemörsertes Tellur (Ventron, 99.999%) werden in einer evakuierten Quarzglasampulle durch kurzzeitiges (ca. eine Stunde) Erhitzen auf 550 - 600°C zur Reaktion gebracht und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Wie bereits in Kap. 3.3.2 beschrieben, bildet sich Al_2Te_5 erst oberhalb 415°C. Zur Gleichgewichtseinstellung wird daher noch ca. 40 Stunden bei 450°C getempert. Durch anschließendes Abschrecken auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs kann neben Al_2Te_3 und Tellur ein gewisser Anteil von Al_2Te_5 metastabil bei Raumtemperatur erhalten werden.

Das Produkt besitzt eine metallisch - graue Farbe, die auch nach Mörsern erhalten bleibt. Röntgenpulveruntersuchungen zeigen neben dem Beugungsmuster von α - Al_2Te_3 und Tellur Reflexe von Al_2Te_5 . Al_2Te_5 schmilzt inkongruent bei 465°C. Längere Lagerung von Proben bei Raumtemperatur, die zuvor über 465°C erhitzt und in flüssigem Stickkstoff abgeschreckt waren, führt in nicht reproduzierbarer Weise zu starker Volumenexpansion, die ein Zerplatzen der Ampullen bewirkt. Das hierbei gebildete Material weist ausgeprägte Merkmale einer Schichtenstruktur auf (s. Abb. 3.8) und wird röntgenographisch als reines Tellur identifiziert; es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Substanz nach Platzen der Ampullen mit feuchter Luft in Kontakt stand, so daß auf diese Weise weitere (chemische) Veränderungen ablaufen konnten. Das durch Volumenexpansion bedingte Platzen der Ampullen ist wahrscheinlich auf den Zerfall des bei Raumtemperatur metastabilen Al_2Te_5 in Al_2Te_3 und Tellur zu-

rückzuführen. Grundsätzlich weisen alle Proben des Konzentrationsbereiches 60- bis 70 Atom-% Tellur bei entsprechender thermischer Vorbehandlung diese Verhaltensweise auf.

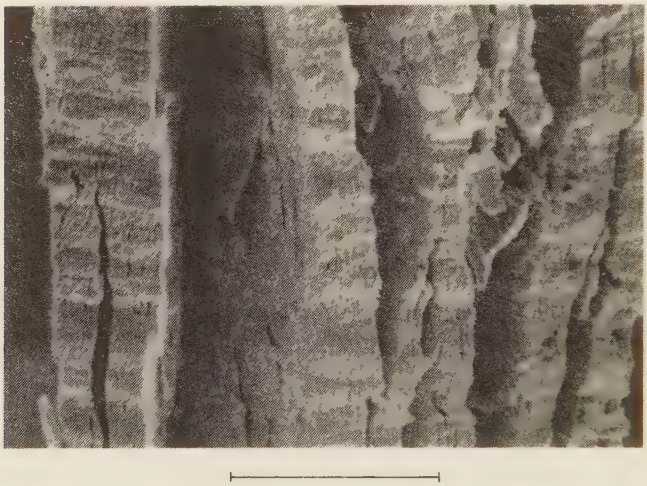


Abb. 3.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von kristallinem Material, welches durch Zerfall von Al_2Te_5 bei Raumtemperatur und damit verbundene Sprengung der Ampullen gebildet wurde

Versuche, durch Abschrecken einer Al_2Te_5 - Schmelze einphasiges Material bei Raumtemperatur metastabil zu erhalten, waren bisher nicht erfolgreich. Die Ähnlichkeiten der Existenzbereiche von Al_2Te_5 und Ga_2Te_5 läßt eine strukturelle Verwandtschaft zwischen beiden Phasen vermuten; ein Vergleich der Rönt-

genpulverdiagramms von Al_2Te_5 (s. Kap. 6.5) mit dem nach Strukturparametern von Ga_2Te_5 (Alapini et al. (1979)) berechneten Diagramm weist allerdings keine Ähnlichkeiten auf. Es muß allerdings bemerkt werden, daß die für die Strukturanalyse verwendeten Ga_2Te_5 - Kristalle über chemischen Transport erzeugt wurden und daher nicht sicher mit der im System Ga - Te auftretenden thermodynamisch stabilen Verbindung identisch sind.

3.3.4 Zur Polymorphie von Al_2Te_3

Al_2Te_3 tritt im System Al - Te (s. Abb. 3.6) in einer Tief- und einer Hochtemperaturmodifikation auf. Eine weitere, in Bezug auf das System Al - Te offensichtlich metastabile Phase von Al_2Te_3 (kubisch), kann durch thermische Zersetzung der Aluminiumtelluridhalogenide AlTeX (X = Cl, Br, I) erhalten werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse von Experimenten zur Darstellung, Kristallzucht und kristallographischen Charakterisierung vorgestellt und diskutiert.

3.3.4.1 Kubisches Al_2Te_3 ; Darstellung und Struktur

Die Darstellung der kubischen Modifikation von Al_2Te_3 erfolgt durch thermische Zersetzung der ternären Aluminiumtelluridhalogenide AlTeX (X = Cl, Br, I) im Temperaturgradienten.

Unter Argon gemörsertes AlTeI (2 g) wird in eine 12 cm lange Duranglasampulle (Durchmesser : 1.5 cm) gefüllt und am Vakuum unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Die Ampulle wird in einem vertikal positionierten Röhrenofen so eingebracht, daß ein Ende 2 cm aus dem Ofen herausragt. Der Ofen wird mit 10°C/h auf 385°C erhitzt und 48 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Ein Teil der ternären Phase sublimiert in das obere Drittel der Ampulle während der Rest (ca. 70%) thermisch zu AlI_3 und kubischem Al_2Te_3 abgebaut wird. Das freigesetzte Halogenid wird in die bei Raumtemperatur befindliche Spitze der Ampulle sublimiert. Entsprechend kann kubisches Al_2Te_3 auch durch thermische Zersetzung von AlTeCl bei 350°C bzw. AlTeBr bei 390°C erhalten werden.

Das im unteren Teil der Ampulle befindliche kubische Al_2Te_3 fällt pulverförmig an und weist eine intensive Rotfärbung auf. Nach der energiedispersiven Röntgenanalyse (s. Kap. 6.1) enthält die Phase kein Halogen und weist ein Al : Te - Verhältnis von 2 : 3 auf. Nach Röntgenpulveruntersuchungen (s. Kap. 6.5) besteht Isotypie zu den im Defekt - Zinkblende - Typ kristallisierenden Phasen Ga_2S_3, Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 (Hahn & Klingler (1949)). Über Indizierung des Röntgenpulverdiagramms wurde die Gitterkonstante (s. Tab. 3.2) bestimmt.

Tab. 3.2 Kristallographische Daten des kubischen Al_2Te_3

a (Å)	5.949(1)
V (Å^3)	210.5 (1)
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
$Dichte_{ber.}$ (g/cm^3)	4.59
Z	1.333
μ (MoKα) (cm^{-1})	138.4

Überstrukturlinien, die auf geordnete Verteilung der Aluminiumatome hingewiesen hätten, werden nicht beobachtet; somit sind die Aluminiumatome in statistischer Fehlordnung auf 2/3 der in der Zinkblende durch Metallatome besetzten tetraedrischen Lücken verteilt. Der mittlere Al - Te - Bindungsabstand beträgt 2.576 Å.

Oberhalb 600°C wandelt sich kubisches Al_2Te_3 in die Hochtemperaturmodifikation ß - Al_2Te_3 um. Die Umwandlung ist monotrop und scheint über einen größeren Temperaturbereich zu verlaufen. Mit DTA - Untersuchungen waren thermische Effekte, die der Phasenumwandlung zugeordnet werden könnten nicht zu beobachten. Guinier - Simon - Untersuchungen (s. Kap. 6.1) machen wahrscheinlich, daß die Phasenumwandlung von kubischem Al_2Te_3 in ß - Al_2Te_3 über diskrete Zwischenstufen verläuft; eine eindeutige Aussage hierzu wird allerdings weiteren Experimenten vorbehalten bleiben.

3.3.4.2 α - Al_2Te_3 ; Kristallzucht und strukturanalytische Untersuchungen

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, mit Kenntnis der Phasenbeziehungen im System Al - Te (s. Kap. 3.3.2) einkristallines Material von α - Al_2Te_3 herzustellen und strukturanalytisch zu untersuchen.

Die Kristallzucht von α - Al_2Te_3 erfolgte durch langsames Erhitzen stöchiometrischer Gemische aus Aluminium (Riedel de Haen, 99%, 0.2% Fe) und feingemörsertem Tellur (Ventron, 99.999%) in evakuierten DTA - Ampullen aus Quarzglas auf 600°C mit anschließendem dreiwöchigem Anlassen bei dieser Temperatur. Die auf Raumtemperatur abgekühlten Proben enthielten neben mikrokristallinem Material gut ausgebildete Kristalle von

α - Al_2Te_3 . Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung, daß Zuchtexperimente mit eisenfreiem Aluminium zu ausschließlich mikrokristallinem Material führten. Spuren von Eisen (0.2 - 0.3%) begünstigen offensichtlich das Kristallwachstum von α - Al_2Te_3 . Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Klemm et al. (1948) gemacht.

α - Al_2Te_3 weist ausgeprägt nadeligen Habitus und gute Spaltbarkeit in Richtung der Nadelachse auf (s. Abb. 3.9). Je nach Größe der Kristalle ist die Farbe hell- bis dunkelrot. Nach der energiedispersiven Röntgenanalyse liegt ein Al : Te - Verhältnis von 2 : 3 vor. Röntgenpulveruntersuchungen weisen die gezüchtete Phase als die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Modifikation α - Al_2Te_3 aus. Ähnlichkeiten mit dem für hexagonales Al_2Te_3 von Mirgalovskaya & Skudnova (1959) angegebenen Röntgenpulverdiagramm bestehen nicht (s. Kap. 6.5).

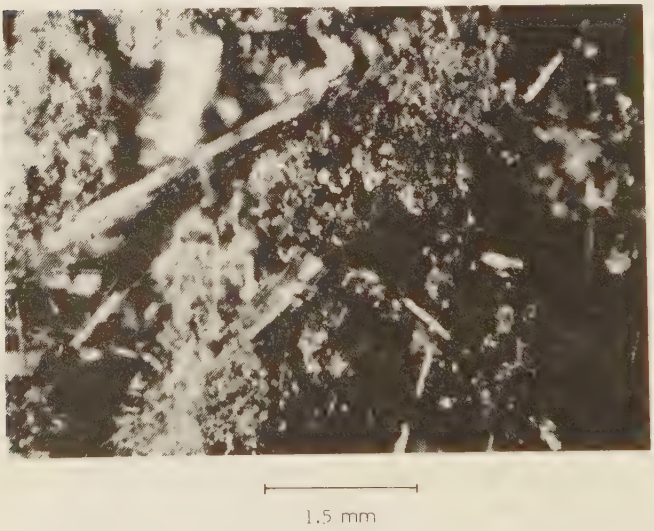


Abb. 3.9 Durch Anlassen gezüchtete nadelförmige Kristalle von α - Al_2Te_3

Die Kristallstrukturanalyse erfolgte an einem unter Argon in eine Glaskapillare eingeschlossenen optisch klaren, nadelförmigen Kristall der Größe ~.2 x 0.14 x 0.16 mm. Die Gitterkonstanten wurden mit 15 hochindizierten Reflexen auf einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX $P2_1$) bestimmt. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tab. 3.3 zusammengefaßt.

Tab. 3.3 Kristallographische Daten von α - Al_2Te_3

Kristallsystem	monoklin
a (Å)	41.565 8
b (Å)	7.189 1
c (Å)	25.477 7
β (°)	90.21 (2)
V (Å^3)	7612.3
Dichte$_{ber.}$ (g cm^{-3})	~.57
Z	~8
μ (Moka) (cm^{-1})	143.2

Die Datensammlung (s. Kap. 6.2) erfolgte in der Viertelkugel 0k-l bis ~kl. Eine sich hieran anschließende empirische Absorptionskorrektur nach der Psi - scan Methode erfolgte mit 10 Reflexen. Die Überprüfung des Datensatzes hinsichtlich vorhandener Auslöschungsgesetze läßt das Vorliegen der Raumgruppe $P2_1$ vermuten. Die Datenreduktion in der Raumgruppe $P2_1$ führte zu 8939 symmetrieunabhängigen Reflexen ($2\theta_{max}$ = 55°), wovon ~610 (~8.~%) als beobachtet galten (s. Kap. 6.2).

Photographische Achsenaufnahmen zeigen, daß in α - Al_2Te_3 eine ausgeprägte zweidimensionale Überstruktur vorliegt. Die Gittermetrik der monoklinen Subzelle ist in Tab. 3.4 aufgeführt; gleichzeitig sind Angaben über die Beziehung zwischen den kristallographischen Daten von Sub- und Überstrukturzelle enthalten.

Tab. 3.4 Kristallographische Daten der Subzelle von α - Al_2Te_3

a' (Å)	13.855(3)	= a/3
b' (Å)	7.189(1)	= b
c' (Å)	4.246(1)	= c/6
ß' (°)	90.21 (2)	= ß
V' (Å^3)	422.9 (3)	= V/18
Raumgruppe	$P2_1$	
Dichte$_{ber}$ (g/cm^3)	4.57	
Z'	2.666	= Z/18
μ (MoKα) (cm^{-1})	143.2	

Aufgrund der schwachen Intensitäten und der nur geringen Anzahl (ca. 10%) der als beobachtet geltenden Überstrukturreflexe wurde zunächst der Versuch unternommen, mit Hilfe eines entsprechend reduzierten Datensatzes die Substruktur zu lösen. Die Lösung der Substruktur erfolgte in der Raumgruppe $P2_1$ mit Hilfe direkter Methoden (SHELXTL; s. Kap. 6.3). Wegen der großen Unterschiede in den Ordnungszahlen von Aluminium und Tellur und der daraus resultierenden sehr unterschiedlichen Streubeiträge der Elemente wurde im Rahmen dieser Arbeit die Atomlagenbestimmung auf die Telluratome beschränkt. Ein weiterer Grund für diese Einschränkung war, daß bei der Behandlung des Substrukturmodells nur ein bezüglich der Positionen der Aluminiumatome fehlgeordnetes Modell erwartbar ist. Die anisotrope Verfeinerung des nur die Telluratome beinhaltenden Substrukturmodells führte zur Konvergenz und zu einem abschließenden R - Wert von R = 0.110 und R_w = 0.113. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter der Telluratome in der Substruktur von α - Al_2Te_3 sind in Tab. 3.5 zusammengefaßt.

Tab. 3.5 Atomkoordinaten und thermische Parameter ($Å^2$) der Telluratome in der Substruktur von α - Al_2Te_3

	Te1	Te2	Te3	Te4
x	0.4997(5)	0.0000(5)	0.2541(4)	0.2519(4)
y	0.2403	0.4220(8)	0.604 (1)	0.083 (1)
z	-0.263 (2)	0.266 (2)	-0.251 (1)	0.268 (1)
B_{11}	4.3(3)	4.1(3)	2.4(2)	3.7(3)
B_{22}	2.6(2)	2.6(2)	3.9(4)	2.8(3)
B_{33}	5.0(3)	5.3(3)	3.6(2)	2.5(2)
B_{12}	-0.0(2)	0.3(3)	-0.2(2)	-0.2(2)
B_{13}	1.7(2)	1.2(2)	0.1(2)	0.1(2)
B_{23}	-0.3(2)	0.2(2)	-0.1(2)	-0.3(2)

In der Substruktur von α - Al_2Te_3 sind die Telluratome parallel (100) zu dichtest gepackten Schichten angeordnet, die in der Abfolge ABCBA gestapelt sind. Das allein mit Hilfe der Strukturparameter der Telluratome in der Subzelle berechnete Röntgenpulverdiagramm stimmt bereits sehr gut mit dem experimentell ermittelten Diagramm überein (s. Kap. 6.5), so daß davon ausgegangen werden kann, daß die tatsächlich vorliegende Überstruktur allein durch eine geordnete Verteilung der Aluminiumatome in (wahrscheinlich tetraedrischen) Lücken der Tellurmatrix hervorgerufen wird.

Zwischen der Kristallstruktur des kubischen Al_2Te_3 und der Struktur von α - Al_2Te_3 besteht eine interessante Beziehung, die im folgenden erläutert wird und in Abb. 3.10 graphisch dargestellt ist. In der Struktur des kubischen Al_2Te_3 besetzen die Telluratome die Gitterpunkte eines kubisch flächenzentrierten Gitters, dessen Projektion mit Blickrichtung entlang [110] in Abb. 3.10 gezeigt ist; die halbe Flächendiagonale entspricht mit einer Länge von 4.21 Å recht gut der c - Achse der monoklinen Subzelle

mit 4.25 Å. In der gewählten Projektion ist die Anordnung der Telluratome mit einem (wenn auch in diesem speziellen Fall nicht konventionellen) tetragonal innenzentrierten Gitter zu beschreiben, welches durch gestrichelte Linien in Abb. 3.10 angedeutet ist; ausgezogene Linien kennzeichnen die Lage der Überstrukturzelle, Punkte die Lagen der Telluratome in α - Al_2Te_3 mit Blickrichtung parallel der kristallographischen c - Achse.

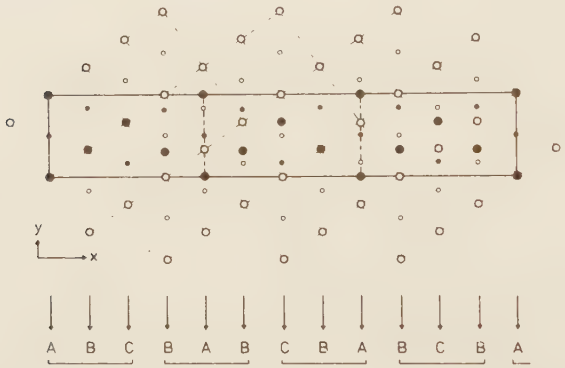


Abb. 3.10 Strukturelle Beziehungen zwischen Al_2Te_3 (kubisch) und α - Al_2Te_3 ; Erläuterungen im Text.

Die b - Achse von α - Al_2Te_3 stimmt mit 7.189 Å sehr gut mit der Flächendiagonalen des tetragonalen Gitters ([221] in der kubisch flächenzentrierten Zelle) von 7.29 Å überein; die lange a - Achse (41.565 Å) von α - Al_2Te_3 verläuft in Richtung [111] des kubischen Systems mit Identität nach vier Raumdiagonalen, also nach 41.20 Å. Die dichtest gepackten Tellurschichten verlaufen senkrecht zu der Papierebene in Abb. 3.10 und der a - Achse (41.565 Å) von α - Al_2Te_3 ; parallel zu diesen Schichten wird die ausge-

prägte Spaltbarkeit von α - Al_2Te_3 beobachtet. Wie aus Abb. 3.10 zu erkennen ist, koinzidieren einige der dichtest gepackten Tellurschichten von Al_2Te_3 (kub.) und α - Al_2Te_3 . Die Schichtenabfolge in α - Al_2Te_3 ist als Wechsel zwischen kubisch und hexagonal dichtester Packung der Telluratome mit Erreichen der Identität nach 12 Schichten anzusehen.

3.3.4.3 ß - Al_2Te_3 ; Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung von ß - Al_2Te_3 erfolgt durch Anlassen von gemörsertem α - Al_2Te_3 bei Temperaturen oberhalb von 720°C. Das bei dieser Fest - Fest Umwandlung entstehende ß - Al_2Te_3 weist eine grünlich - gelbe Farbe auf, und ist metastabil bei Raumtemperatur zu halten. Die Rückumwandlung in die bei Raumtemperatur stabile α - Phase unterliegt offenbar kinetischer Hemmung und ist nur durch längeres Tempern von ß - Al_2Te_3 bei Temperaturen dicht unterhalb des Umwandlungspunktes zu erreichen.

ß - Al_2Te_3 schmilzt kongruent (s. Kap. 3.3.2, Abb. 3.6), so daß Kristallzucht aus der Schmelze möglich ist. Durch langsames Abkühlen (ca. 3°C/m) der Schmelze wird ein Kristallmaterial erhalten, welches ausgeprägte Merkmale einer Schichtenstruktur aufweist. Die Kristalle zeigen plattigen Habitus und annähernd hexagonale Tracht und sind je nach ihrer Dicke hellgelb bis dunkelgelb gefärbt. Wegen der nur sehr geringen mechanischen Belastbarkeit konnten bisher keine zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle präpariert werden.

Das Röntgenpulverdiagramm von ß - Al_2Te_3 (s. Kap. 6.5) weist gewisse Ähnlichkeiten zu α - Al_2Te_3 auf; es besteht keine Übereinstimmung mit dem von Mirgalovskaya & Skudnova (1959) für Al_2Te_3 berichteten Röntgenpulverdiagramm.

3.4 Zusammenfassende Betrachtung

Aluminiumchalkogenide Al_2Y_3 (Y = S, Se, Te) können unterhalb der Schmelztemperatur des Aluminiums in evakuierten Quarzglasampullen aus den Elementen dargestellt werden. Im Falle von Al_2S_3 wird zunächst die tetragonale Modifikation gebildet, die sich erst oberhalb 800°C in die (stabile) hexagonale α - Phase umwandelt. Al_2Se_3 wird ausschließlich in einer vom Defekt - Wurtzit - Typ abzuleitenden Überstruktur beobachtet. Al_2Te_3 ist polymorph; die Darstellung führt direkt zur Tieftemperaturmodifikation.

Das System Al - Se enthält als einzige intermediäre Phase die Verbindung Al_2Se_3 , von der nur eine Modifikation bekannt ist.

Im System Al - Te treten die Verbindungen AlTe (Phasenbreite; bei 857°C syntektisch schmelzend), Al_2Te_3 (α - Al_2Te_3 wandelt sich bei 720°C in ß - Al_2Te_3 um, welches bei 903°C kongruent schmilzt) und Al_2Te_5 (Existenzbereich zwischen 415°C und 465°C; inkongruent schmelzend) auf. Eine weitere (kubische) Modifikation von Al_2Te_3 ist bei allen Temperaturen metastabil und wird durch thermischen Abbau von Aluminiumtelluridhalogeniden AlTeX (X = Cl, Br, I) bei Temperaturen zwischen 350°C und 390°C hergestellt.

Kubisches Al_2Te_3 kristallisiert im Defekt - Zinkblende - Typ mit statistischer Verteilung von Aluminium auf 2/3 der tetraedrisch koordinierten Zinkpositionen. α - Al_2Te_3 kristallisiert in einer komplizierten Überstruktur, von der bisher lediglich die Lagen der Telluratome bestimmt werden konnten. Die Struktur enthält danach dichtest gepackte Tellurschichten in abwechselnd kubischer und hexagonaler Stapelabfolge. Strukturverwandtschaften zum kubischen Al_2Te_3 weisen darauf hin, daß Aluminium auch in α - Al_2Te_3 tetraedrische Lücken besetzt, allerdings in geordneter Weise, woraus die zu beobachtende Überstruktur resultiert. Die Hochtemperaturphase ß - Al_2Te_3 ist bei Raumtemperatur metastabil zu halten und weist ausgeprägte Schichtenspaltbarkeit auf. Für Strukturuntersuchungen geeignetes Kristallmaterial konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden; das Röntgenpulverdiagramm von ß - Al_2Te_3 weist Ähnlichkeiten mit dem Diagramm von α - Al_2Te_3 auf.

4. ALUMINIUMCHALKOGENIDHALOGENIDE AlYX

(Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I)

Mit Ausnahme der in dieser Arbeit nicht berücksichtigten Aluminiumoxidhalogenide sind bisher nur einige wenige Arbeiten über ternäre Aluminiumchalkogenidhalogenide der Zusammensetzung 1 : 1 : 1 erschienen. Erste Untersuchungen an Aluminiumsulfidhalogeniden sind von Hagenmuller et al. (1963) :

Die Darstellung der Verbindungen erfolgt durch etwa zweiwöchiges Anlassen eines Gemisches aus (überschüssigem) AlX_3 (X = Cl, Br, I) und Al_2S_3 bei Temperaturen zwischen 290°C und 350°C. Nach Entfernung des überschüssigen Halogenids werden die entstandenen Produkte längere Zeit unterhalb ihrer jeweiligen Zersetzungstemperaturen getempert. Andere Darstellungsverfahren, z. B. Umsetzung der Halogenide mit Na_2S oder ZnS führen nur zu geringen Ausbeuten. Der thermische Abbau der Sulfidhalogenide führt zu einem Gemisch aus AlX_3 und Al_2S_3 . Die Zersetzung der ternären Verbindungen beginnt bei 370°C (AlSCl), 330°C (AlSBr) bzw. 290°C (AlSI). Die Aluminiumsulfidhalogenide kristallisieren in kleinen weißen Nadeln, sind sehr hygroskopisch und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Röntgenpulveruntersuchungen an AlSCl, AlSBr und AlSI lassen strukturelle Ähnlichkeiten mit SbSCl und BiSCl vermuten.

Grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der Aluminumselenid- und -telluridhalogenide sind von Palvadeau & Rouxel (1967) sowie Rouxel & Palvadeau (1966) :

Die Darstellung erfolgt in evakuierten Glasampullen durch mehrwöchige Temperaturbehandlung von Mischungen aus (überschüssigem) AlX_3 und Al_2Se_3 bzw. Al_2Te_3 bei 350°C mit anschließender Abtrennung des nicht umgesetzten Halogenids durch Sublimation. Andere Darstellungsmethoden, z. B. Umsetzung der Halogenide mit elementarem Chalkogen, ZnSe bzw. ZnTe und CdSe bzw. CdTe führen nur zu geringen Ausbeuten. Die Zersetzungstempera-

turen der Aluminiumselenidhalogenide werden mit 380°C (AlSeCl), 340°C (AlSeBr) und 280°C (AlSeI) angegeben. Kristallzuchtexperimente über die Gasphase führen bei Anwendung eines Halogenidüberschusses und Temperaturen von 380 - 320°C (AlSeCl) bzw. 350 - 300°C (AlSeBr und AlSeI) zu bis zu 15 mm langen nadelförmig ausgebildeten Kristallen. Nach röntgenographischen Untersuchungen kristallisieren die Aluminiumselenidhalogenide im monoklinen System und sind isotyp (s. Tab. 4.1). Weitere Angaben zu Strukturen der Selenidhalogenide liegen nicht vor. Die Zersetzungstemperaturen der Aluminiumtelluridhalogenide werden mit 400°C (AlTeCl), 350°C (AlTeBr) und 280°C (AlTeI) angegeben. Die Röntgenpulverdiagramme lassen keine Strukturverwandtschaft zwischen den Phasen erkennen. Sowohl die Aluminiumselenid- als auch die -telluridhalogenide sind außerordentlich hygroskopisch.

An AlSCl und AlSeCl sind ramanspektroskopische Untersuchungen durchgeführt worden (Berg et al. (1980)), die jedoch zu keinen weiteren Erkenntnissen über den strukturellen Aufbau der Verbindungen führen.

Neuere Untersuchungen an Aluminiumsulfid- und -selenidhalogeniden sind von Lin Zhengyan et al. (1984) :

Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von (überschüssigem) Halogenid mit elementarem Chalkogen und Aluminium bei Temperaturen von 250°C (AlSCl), 320°C (AlSBr), 290°C (AlSI), 380°C (AlSeCl) sowie 350°C (AlSeBr und AlSeI). Mehrtägiges Anlassen bei diesen Temperaturen und anschließende Entfernung des überschüssigen Halogenids durch Sublimation führt zu Produkten, welche neben freiem Aluminium die ternären Phasen als farblose, faserige Kristalle enthalten. Röntgenographische Untersuchungen an in Richtung der Nadelachse verwachsenen Kristallaggregaten zeigen Identitätsperioden, die vergleichbare Größen mit den Achsen der Selenidphasen (Palvadeau & Rouxel (1967)) aufweisen. Nach spektroskopischen Untersuchungen bestehen strukturelle Ähnlichkeiten zu SiS_2 bzw. $SiSe_2$ (Peters & Krebs (1982)). Das Röntgenpulverdiagramm von AlSCl stimmt mit den von Hagenmuller et al. (1963) angegebenen Werten nicht überein.

Tab. 4.1 enthält eine Zusammenstellung der wesentlichsten Angaben zur Charakterisierung von Aluminiumchalkogenidhalogeniden.

Strukturinformationen über die Sulfid- und Telluridhalogenide liegen bisher nicht vor. Ebenso sind Stabilitäts- und Phasenbeziehungen auf Schnitten, die die Verbindungen als intermediäre Phasen enthalten bislang nicht untersucht. Im Vergleich zu den Schmelzpunkten der entsprechenden Gallium- und Indiumverbindungen (Kniep et al. (1981, 1983); Kniep & Welzel (1985)) erscheinen die für Aluminiumchalkogenidhalogenide berichteten Zersetzungstemperaturen zu niedrig. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen bestand daher in einer genaueren festkörper- und strukturchemischen Charakterisierung der Aluminiumchalkogenidhalogenide. Dazu wurden zunächst die Systeme AlX_3 - Al_2Y_3 (X = Cl, Br, I ; Y = Se, Te) mit thermoanalytischen Methoden im kondensierten Zustand untersucht; wegen der besonders extremen Unterschiede in den Schmelztemperaturen der Randphasen wurde auf eine Untersuchung der Sulfidsysteme verzichtet.

Tab. 4.1 In der Literatur bestehende Angaben zur Charakterisierung von Aluminiumchalkogenidhalogeniden AlYX (Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I)

(DT : Darstellungstemperatur; ZT : Zersetzungstemperatur)

AlYX	DT (°C)	ZT (°C)	D (g/cm^3)	Z	a (Å) b (Å)	c (Å) β (°)	RG	Struktur-vorschlag	Literatur
AlSCl	350	370						Isotyp	Hagenmuller et al. (1963)
AlSBr	320	330						$SbSCl_3$	"
AlSI	290	290						$BiSCl_3$	"
AlSeCl	350	380	2.43	40	16.33(1) 12.87(1)	18.172(6) 94.0 (3)	$P2_1/m$		Palvadeau & Rouxel (1967) Lin Zhengyan et al. (1984)
AlSeBr	350	340	2.98	40	16.97(1) 12.87(1)	18.731(6) 94.0 (3)	"		"
AlSeI	350	280	3.30	40	18.11(1) 12.87(1)	19.973(6) 94.0 (3)	"		"
AlTeCl	350	400							Rouxel & Palvadeau (1966)
AlTeBr	350	350							"
AlTeI	350	280							"

4.1 Verbindungsbildung und Phasenbeziehungen in den quasibinären Systemen AlX_3 - Al_2Se_3 (X = Cl, Br, I)

Die Darstellung der bei den Systemuntersuchungen eingesetzten Randkomponenten ist in Kap. 2.1 und Kap. 3.1 beschrieben. Für DTA- und Röntgenuntersuchungen wurden definierte Mischungen der Randphasen unter Argonatmosphäre in Quarzglasampullen eingefüllt und am Vakuum unter gleichzeitiger Kühlung mit flüssigem Stickstoff abgeschmolzen. Anzahl und Mischungsverhältnisse der vermessenen Proben sind den Meßpunkten der jeweiligen Phasendiagramme zu entnehmen. Wegen der extremen Schmelzpunktunterschiede der Randkomponenten und der bei höheren Temperaturen auftretenden Dampfdrücke der Halogenide wurden die Proben nicht vollständig aufgeschmolzen, sondern bei tieferen Temperaturen, jedoch oberhalb der Schmelzpunkte der Halogenide zur Reaktion gebracht.

Die Abreaktion der Proben in den Systemen AlX_3 - Al_2Se_3 erfolgte durch ca. zweimonatige Temperaturbehandlung zwischen 180°C und 200°C. Die halogenidreichen Proben wurden anschließend bei Temperaturen ca. 20°C unterhalb der jeweiligen eutektischen Temperatur, die chalkogenidreichen Proben bei 250°C getempert. Die Temperdauer betrug für alle Proben drei Wochen. Wegen der bereits im Zusammenhang mit Aluminiumchalkogeniden (s. Kap. 3.1) erwähnten Möglichkeit der Reaktion aluminiumreicher Schmelzen mit Quarzglas wurden alle Proben nur jeweils einer Messung unterzogen. Die Ergebnisse der differenzthermoanalytischen Untersuchungen sind in Abb. 4.1 - 4.3 dargestellt. Gestrichelt dargestellte Gleichgewichtslinien und ihre Verläufe konnten nicht eindeutig durch Meßpunkte belegt werden; dies lag einerseits an den hohen Dampfdrücken in den Ampullen, die zu deren Explosion führten, anderseits aber auch an den bei hohen Temperaturen möglichen Reaktionen der aluminiumreichen Schmelzen mit dem Ampullenmaterial.

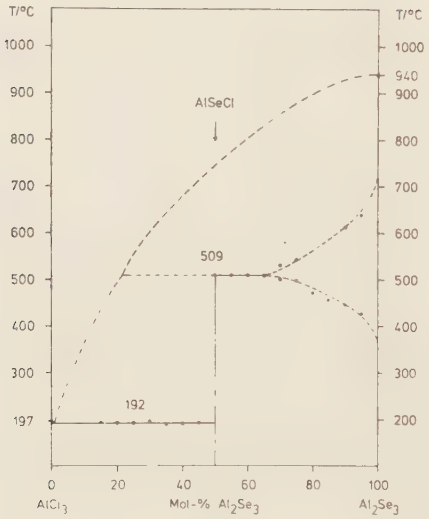


Abb. 4.1

Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlCl_3$ - Al_2Se_3

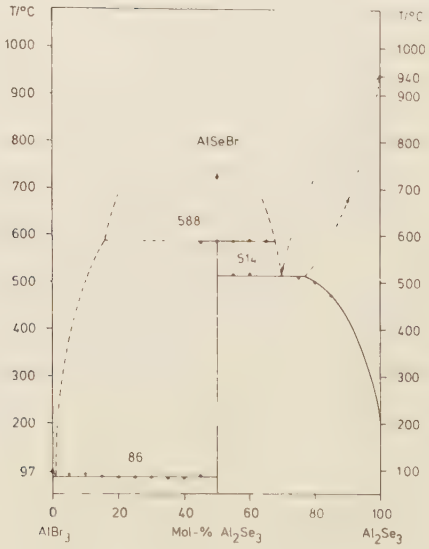


Abb. 4.2

Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlBr_3$ - Al_2Se_3

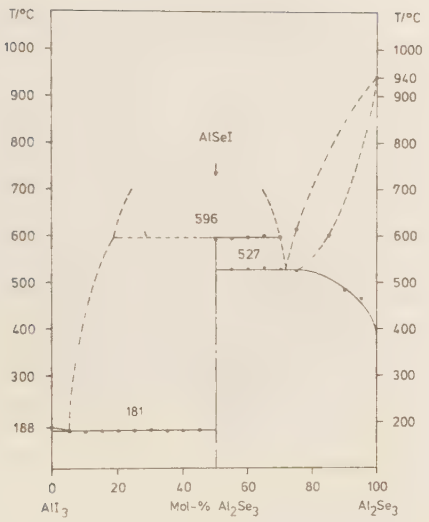


Abb. 4.3

Phasenbeziehungen im quasibinären System AlI_3 - Al_2Se_3

Röntgenpulveruntersuchungen über den gesamten Konzentrationsbereich bestätigen die Systeme als quasibinäre Schnitte. In allen Fällen wird die Bildung einer intermediären, thermodynamisch stabilen Phase AlSeX beobachtet. Mit zunehmendem Molekulargewicht wird der Schmelzpunkt der intermediären Phasen erhöht. AlSeCl schmilzt inkongruent, während AlSeBr und AlSeI syntektisch schmelzen. Die Entmischung der flüssigen Phasen wird visuell durch entsprechende Separationserscheinungen von aufgeschmolzenen und anschließend abgeschreckten Proben bestätigt. Alle Systeme weisen begrenzte Mischkristallbildung im Bereich der binären Selenidkomponente auf. Die Größe des Mischkristallbereiches nimmt mit fallendem Molekulargewicht des Halogenids zu und ist in den Systemen $AlBr_3$ - Al_2Se_3 und AlI_3 - Al_2Se_3 annähernd gleich groß. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Schmelzpunkte von AlSeI und AlSeBr etwa gleiche Größenordnung aufweisen, während AlSeCl ca. 80°C niedriger schmilzt.

Die Darstellung der Verbindungen AlSeX erfolgt durch Anlassen äquimolarer Gemische aus AlX_3 und Al_2Se_3 bei 180 - 200°C. Anschließendes Tempern bei 250°C führt zu weißen, polykristallinen Festkörpern, die sich durch eine außerordentliche Festigkeit auszeichnen. Röntgenpulveruntersuchungen an derartigen Proben liefern kein scharfes Beugungsmuster sondern lediglich diffuse Bereiche. Für Röntgenpulveruntersuchungen besser geignetes Kristallmaterial wird durch Sublimation gemörserter Proben der polykristallinen Phasen von ca. 385°C auf Raumtemperatur erhalten. Das hierbei entstehende " watteartig " ausgebildete Kristallmaterial zeigt deutlich nadeligen Habitus mit ausgezeichneter Spaltbarkeit längs der Kristallnadeln. Röntgenpulveruntersuchungen an ungemörsertem Sublimat führen zu erheblich schärferen Beugungsdiagrammen. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Intensitäten der Reflexe durch Textureffekte verfälscht sein können. Der Vergleich der Röntgenpulverdiagramme von AlSeCl, AlSeBr und AlSeI mit den von Palvadeau & Rouxel (1967) angegebenen Diagrammen läßt deutliche Unterschiede bezüglich der Anzahl und der Lagen der Linien erkennen (s. Kap. 6.5). Eine wesentlich bessere Übereinstimmung wird hingegen mit den von Wilms (1981) und Welzel (1983) für die Galliumsulfid- und -selenidhalogenide angegebenen Diagrammen beobachtet. Untereinander weisen die Röntgenpulverdiagramme der Verbindungen AlSeX ebenfalls Ähnlichkeiten auf.

Kristallzucht der Phasen AlSeX (X = Cl, Br, I) erfolgt durch Anlassen feingemörserter Proben polykristallinen Materials bei Temperaturen zwischen 250°C und 350°C. Die Anlasszeiten betragen für AlSeCl ca. zwei Wochen, für AlSeBr und AlSeI ca. zwei Monate. Die so gezüchteten Kristalle weisen einen extrem nadeligen Habitus mit ausgezeichneter Faserspaltbarkeit längs der farblosen Nadeln auf. Die maximale Länge der Kristalle beträgt ca. 15 mm, während ihr Durchmesser meist kleiner 1/10 mm ist. Die Verfilzung der Nadeln führt zu einem " watteartig " aussehenden Material. Bei Versuch einer Durchtrennung der Kristalle senkrecht zur Nadelachse werden Auffaserungserscheinungen beobachtet. In Abb. 4.4 - 4.7 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von kristallinem AlSeCl, AlSeBr und AlSeI dargestellt.

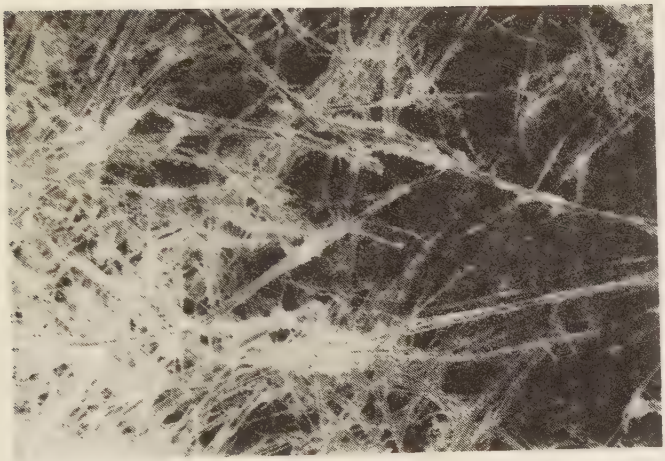


Abb. 4.4 Polykristallin verwachsenes AlSeCl

0.56 mm

Abb. 4.5 Polykristallin verwachsenes AlSeBr

Abb. 4.6 Der nadelige Habitus von AlSeBr

0.02 mm

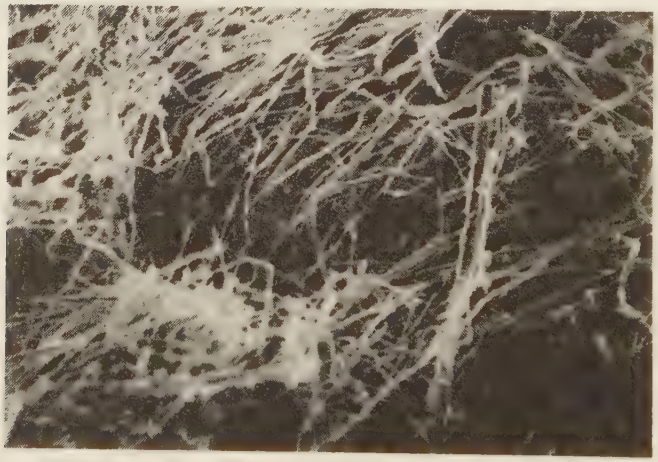


Abb. 4.7 Polykristallin verwachsenes AlSeI

0.16 mm

Versuche, bessere Kristalle durch Anwendung eines Halogenidüberschusses beim Gasphasentransport zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Da alle mit den beschriebenen Methoden gezüchteten Kristalle wegen ihrer extremen Faserspaltbarkeit und ihrer ungenügenden Größe für Einkristalluntersuchungen ungeeignet waren, können keine näheren strukturellen Angaben gemacht werden.

Der Vergleich der vorliegenden Untersuchungen mit Angaben in der Literatur läßt bezüglich der Schmelzpunkte und der Röntgenpulverdiagramme erhebliche Unterschiede erkennen. Die von Palvadeau & Rouxel (1967) für die Verbindungen AlSeX bestimmten Zersetzungstemperaturen sind mit 280°C bis 380°C zu niedrig. Es ist anzunehmen, daß diese Temperaturen unter nicht kondensierten Bedingungen ermittelt wurden. Die in der Literatur für Verbindungen AlSeX angegebenen Röntgenpulverdiagramme stimmen mit den in dieser Arbeit ermittelten Diagrammen nicht überein.

Ein Vergleich der Aluminiumselenidhalogenide mit den von Kniep et al. (1983) beschriebenen Galliumselenidhalogeniden läßt Parallelen erkennen. Die Schmelzpunkte der ternären Phasen GaSeCl, GaSeBr und GaSeI sind mit 511°C, 594°C und 617°C in der gleichen Größenordnung; die im Falle der Systeme $AlBr_3$ / AlI_3 - Al_2Se_3 zu beobachtende Entmischung im flüssigen Zustand ist in den entsprechenden Systemen GaX_3 - Ga_2Se_3 bereits andeutungsweise vorhanden. Weitere Ähnlichkeiten beziehen sich auf Mischkristallbereiche der Chalkogenidrandphasen. Bemerkenswert ist zudem, daß durch Anlassen erhaltenes Kristallmaterial von AlSeX, GaSeX und GaSX (Kniep et al. (1983), Kniep & Welzel (1985)) in allen Fällen extrem nadelig ausgeprägt ist. Die Ähnlichkeiten der Röntgenpulverdiagramme der genannten Phasen lassen eine Strukturverwandtschaft möglich erscheinen.

4.2 Die quasibinären Schnitte AlX_3 - Al_2Te_3 (X = Cl, Br, I)

Mit den vorliegenden Untersuchungen wurde angestrebt, die ternären Phasen AlTeX mit festkörper- und strukturchemischen Methoden näher zu charakterisieren.

4.2.1 Phasenbeziehungen in den Systemen AlX_3 - Al_2Te_3

Die Darstellung der für die Systemuntersuchungen benötigten Randkomponenten ist in Kap. 2.1 und Kap. 3.1 beschrieben. Die Proben der Systeme $AlBr_3$ / AlI_3 - Al_2Te_3 wurden ca. zwei Monate bei Temperaturen zwischen 180°C und 200°C angelassen. Die halogenidreichen Proben wurden anschließend ca. 20°C unterhalb der jeweiligen eutektischen Temperatur, die chalkogenidreichen Proben bei 250°C getempert. Die Temperzeiten betrugen für beide Systeme vier Wochen.

Im Falle des Chlorid - Systems ergaben sich besondere Homogenisierungsprobleme. Nach achtwöchigem Anlassen bei 180 - 200°C zeigten Proben mit der Zusammensetzung < 70 Mol-% Al_2Te_3 neben der weißen, nadelartig ausgebildeten Phase von AlTeCl noch Anteile von nicht umgesetzten Randphasen. Erneutes vierwöchiges Anlassen bei 240°C führte zur Bildung einer zusätzlichen Modifikation von AlTeCl, die insbesondere bei Proben mit einer Zusammensetzung 30 - 70 Mol-% Al_2Te_3 auftrat. Kristalle dieser neuen Modifikation von AlTeCl sind in Form orthorhombischer Plättchen ausgebildet. Proben der Zusammensetzung 40 - 60 Mol-% Al_2Te_3 konnten durch weiteres fünfwöchiges Tempern bei 190°C nahezu quantitativ transformiert werden. Abschließend wurden halogenidreiche Proben noch eine Woche 20°C unterhalb der eutektischen Temperatur, chalkogenidreiche Proben eine Woche bei 250°C getempert. Die Ergebnisse der Systemuntersuchungen sind in Abb. 4.8 - 4.10 dargestellt.

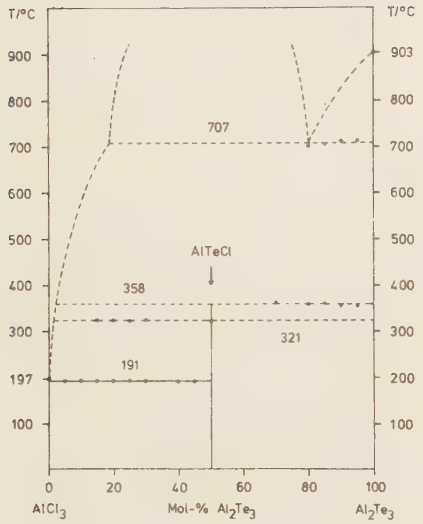


Abb. 4.8

Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlCl_3$ - Al_2Te_3

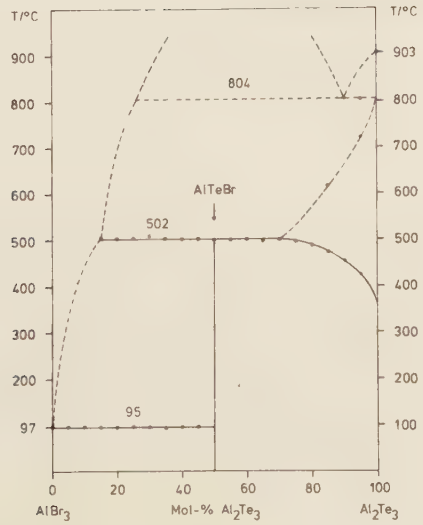


Abb. 4.9

Phasenbeziehungen im quasibinären System $AlBr_3$ - Al_2Te_3

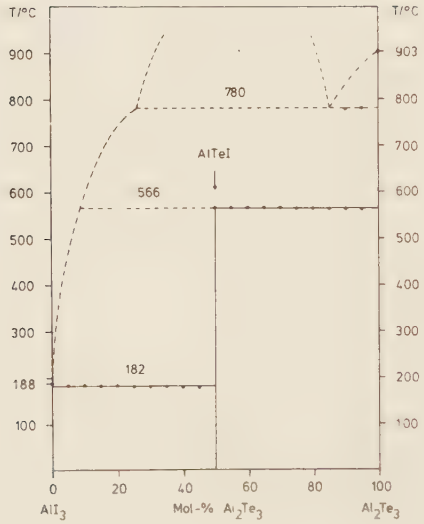


Abb. 4.10

Phasenbeziehungen im quasibinären System AlI_3 - Al_2Te_3

Gestrichelt dargestellte Gleichgewichtslinien und deren Verläufe konnten nicht eindeutig durch Meßpunkte belegt werden; dies lag einerseits an den hohen Dampfdrücken in den Ampullen und hierdurch verursachte Explosionen, anderseits aber auch an den bei hohen Temperaturen möglichen Reaktionen der Schmelzen der Systeme mit Quarzglas.

Im System $AlCl_3$ - Al_2Te_3 werden neben nadelig ausgebildetem AlTeCl zusätzlich orthorhombische Kristalle mit plattigem Habitus beobachtet. Proben, in denen überwiegend nadelige Kristalle enthalten waren, konnten bis zu hohen Temperaturen erhitzt werden; Proben mit fast ausschließlich der orthorhombischen Phase explodierten dagegen 37°C unterhalb der peritektischen Temperatur. Dieses Verhalten ist vereinbar mit einer rekonstruktiven Phasenumwandlung der Tieftemperaturmodifikation von AlTeCl in die Hochtemperaturmodifikation; Gleichgewichtseinstellungen sind bei diesen Temperaturen

wegen des hohen Eigendampfdruckes von $AlCl_3$ erschwert, so daß bei den dynamisch durchgeführten DTA - Messungen die Ampullen dem sprunghaften Anstieg des Innendruckes nicht standhalten können. Sowohl die Peritektikale bei 358°C als auch die Phasenumwandlung bei 321°C ist daher nur teilweise mit Meßpunkten belegt, so daß diese Gleichgewichtslinien gestrichelt dargestellt sind.

Röntgenpulveruntersuchungen in den Systemen belegen deren quasibinären Charakter. Wie auch in den Selenid - Systemen sind die 1 : 1 : 1 zusammengesetzten Verbindungen thermodynamisch stabile Phasen der untersuchten Systeme. Die ternären Verbindungen schmelzen inkongruent, wobei mit steigendem Molekulargewicht der Schmelzpunkt zu höheren Temperaturen verlagert wird. AlTeCl ist dimorph. Die bei Raumtemperatur stabile orthorhombische Phase wandelt sich bei 321°C in die nadelförmig ausgebildete Hochtemperaturphase um (s. Kap. 4.2.3). Alle Systeme zeigen Entmischung im flüssigen Zustand. Mischkristallbildung im Bereich der binären Telluridkomponente wird nur im Bromid - System beobachtet. Die Phasenumwandlung von α - Al_2Te_3 → β - Al_2Te_3 wird differenzthermoanalytisch nicht gemessen (s. Kap. 3.3.2).

4.2.2 Darstellung und Charakterisierung der Phasen AlTeX

Die Darstellung der Aluminiumtelluridhalogenide erfolgt durch Anlassen äquimolarer Gemische von AlX_3 und Al_2Te_3 bei Temperaturen zwischen 180°C und 200°C über einen Zeitraum von ca. vier Wochen. In Analogie zu den Selenidhalogeniden führt diese Darstellung ausschließlich zu polykristallinem Material. Besser ausgebildete Kristalle können durch (partielle) Sublimation (s. Kap. 4.4) erhalten werden; ihr ausgeprägt nadeliger

Habitus und ihre sehr gute Faserspaltbarkeit in Richtung der Nadelachsen verhinderte auch hier erfolgreiche Einkristallstrukturanalysen. Röntgenpulveruntersuchungen wurden ausschließlich an ungemörserten Sublimaten durchgeführt, wobei Verfälschungen der Intensitäten durch Textureffekte nicht auszuschließen sind. Die Diagramme zeigen insbesondere bezüglich der Anzahl und Intensitäten der Linien deutliche Unterschiede zu den von Rouxel & Palvadeau (1966) angegebenen Diagrammen (s. Kap. 6.5). Die im Falle der Selenidhalogenide beobachteten Ähnlichkeiten der Röntgenpulverdiagramme von AlSeX mit den Diagrammen von GaSeX und GaSX sind auch bei den Telluridhalogeniden zu erkennen; die Röntgenpulverdiagramme der Phasen AlTeX weisen zudem sowohl untereinander als auch zu den Phasen AlSeX Ähnlichkeiten auf.

Die Tieftemperaturphase von AlTeCl (α - AlTeCl) wird durch mehrmonatiges (ca. drei Monate) Anlassen äquimolarer Gemische von $AlCl_3$ und Al_2Te_3 bei 240°C dargestellt. Die Kristalle zeigen plattigen Habitus bei orthorhombischer Tracht (s. Kap. 4.2.3.1). Röntgenpulveruntersuchungen weisen auf bestehende Strukturverwandtschaft zu GaTeCl und GaTeBr (Wilms & Kniep (1981)) hin. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse an α - AlTeCl ist in Kap. 4.2.3.2 dargestellt.

Die Verbindungen AlTeX schmelzen inkongruent bei 358°C (AlTeCl), 502°C (AlTeBr) und 566°C (AlTeI). Die von Rouxel & Palvadeau (1966) angegebenen, wesentlich niedrigeren Zersetzungspunkte basieren offensichtlich auf Messungen unter nicht kondensierten Bedingungen (s. Kap. 4).

Die Kristallzucht der Verbindungen AlTeX erfolgt durch Anlassen feingemörserter Proben von polykristallinem Material bei Temperaturen zwischen 180°C und 250°C. Die Anlasszeiten betrugen für Hochtemperatur - AlTeCl (ß - AlTeCl) ca. drei Monate, für AlTeBr und AlTeI drei Wochen. Die weißen, kristallinen Produkte sind ähnlich wie die Selenidphasen " watteartig " verfilzt. Abb. 4.11 zeigt repräsentativ für die genannten Phasen eine lichtmikroskopische Aufnahme von ß - AlTeCl. Kristallzucht aus halogenidreichen Schmelzen führt zu optisch klaren, farblosen Kristallnadeln mit Längen von

bis zu 7 mm und Durchmessern von 0.04 mm. Versuche, diese Kristalle für Einkristalluntersuchungen zu präparieren scheiterten an ihrer extremen Faserspaltbarkeit.

2 mm

Abb. 4.11 Polykristallin verwachsenes ß - AlTeCl

4.2.3 Zur Dimorphie von AlTeCl

Wie in Kap. 4.2.2 bereits erwähnt wurde, führt die Darstellung von AlTeCl durch Anlassen äquimolarer Gemische aus $AlCl_3$ und Al_2Te_3 bei 200°C zur bekannten nadelartig ausgebildeten Modifikation. Durch mehrwöchiges Anlassen bei 240°C kann diese Phase (in bisher nicht eindeutig reproduzierbarer Form) in eine gelbe, orthorhombische Modifikation transformiert werden. Die unter diesen Bedingungen nur sehr langsam ablaufende Umwandlung läßt auf das Vorliegen kinetischer Hemmungen schließen. Proben, die überwiegend die nadelige Phase enthalten, können zu höheren Temperaturen erhitzt werden, während sich Proben, die hauptsächlich die orthorhombische Phase enthalten, spontan bei 321°C zersetzen. Dieser Sachverhalt kann wie folgt erklärt werden : Die sich primär bei niedrigen Temperaturen bildende nadelförmige Phase ist die bei Raumtemperatur metastabile Hochtemperaturmodifikation, die bei 358°C inkongruent schmilzt. Die Umwandlung der Hochtemperaturmodifikation in die orthorhombische Phase (Tieftemperaturmodifikation) unterliegt offenbar kinetischer Hemmung und kann nur durch sehr langes Anlassen bei 240°C erreicht werden. Die Tieftemperaturmodifikation ist nur bis 321°C stabil; die Umwandlung in die Hochtemperaturphase wird wahrscheinlich rekonstruktiv ablaufen, so daß auch die spontane Freisetzung von $AlCl_3$ anzunehmen ist. Der hiermit verbundene Druckanstieg führt dann zum Zerplatzen der Ampullen. Die Tieftemperaturmodifikation von AlTeCl wird - wie bereits in Kap. 4.2.2 angedeutet - im folgenden mit α -, die Hochtemperaturmodifikation mit β - AlTeCl bezeichnet. α - AlTeCl (s. Kap. 4.2.3.2) ist isotyp mit GaTeCl und GaTeBr (Wilms & Kniep (1981) , Kniep et al. (1983)). Hinweise auf mögliche Polymorphie der übrigen Aluminiumchalkogenidhalogenide wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten.

4.2.3.1 Kristallzucht von α - AlTeCl

Die Kristallzucht von α - AlTeCl gelingt durch mehrwöchiges Anlassen von Gemischen aus $AlCl_3$ und Al_2Te_3 mit einer Zusammensetzung zwischen 45- und 55 Mol-% Al_2Te_3 . Neben der nadelig ausgebildeten β - Phase werden größere Mengen der in Form hellgelber, optisch klarer Kristalle anfallenden α - Phase gebildet. Die durch Anlassen gezüchteten Kristalle sind je nach Größe hell bis intensiv gelb gefärbt. Sie zeigen plattigen Habitus und orthorhombische Tracht sowie ausgezeichnete Spaltbarkeit längs der Plättchenebene. Abb. 4.12 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von α - AlTeCl neben nadeligem β - AlTeCl.

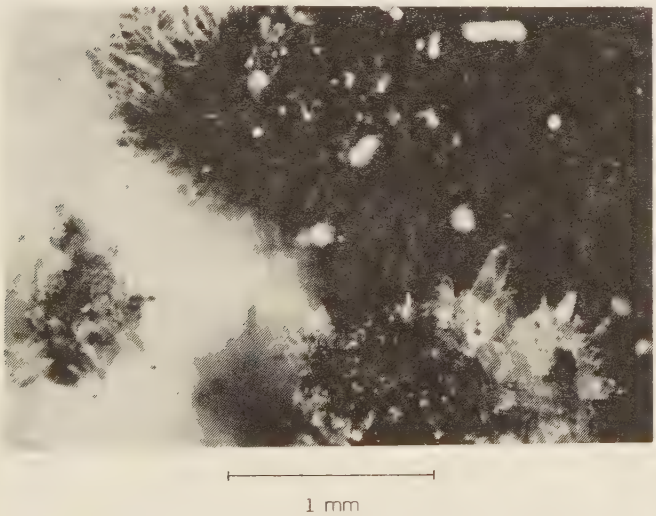


Abb. 4.12 Durch Anlassen gezüchtete Kristalle von α - AlTeCl neben nadelig ausgebildeten Kristallen von β - AlTeCl

4.2.3.2 Die Kristallstruktur von α - AlTeCl

Die Kristallstrukturanalyse (s. Kap. 6.2) erfolgte an einem unter Argon in eine Glaskapillare eingeschlossenen plättchenförmigen Kristall der Größe 0.2 x 0.6 x 0.08 mm. In Tab. 4.2 sind die kristallographischen Daten von α - AlTeCl sowie Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung aufgeführt.

Tab. 4.2 Kristallographische Daten von α - AlTeCl sowie Angaben zu Intensitätsmessungen und Verfeinerung

a (Å)	5.884(2)
b (Å)	14.798(4)
c (Å)	4.088(1)
V ($Å^3$)	355.9 (2)
Raumgruppe	Pnnm
$Dichte_{ber.}$ (g/cm^3)	3.55
Z	4
μ (MoKα) (cm^{-1})	93.0
$2\Theta_{max}$ (°)	65
Bewichtungsschema	c = 0.02
beobachtete Reflexe	653
symmetrieunabhängige Reflexe	720
R / R'	0.027 / 0.032
R_w / R'_w	0.041 / 0.042

Die Datensammlung erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (SYNTEX $P2_1$) in der Achtelkugel 00l bis hkl. Anschließend wurde eine empirische Absorptionskorrektur nach der Psi - scan Methode mit 14 Reflexen durchgeführt.

Die durch Röntgenpulveruntersuchungen angedeutete Isotypie mit GaTeCl ermöglichte eine Strukturlösung mit Hilfe der Atomkoordinaten von GaTeCl (Wilms & Kniep (1981)). Eine abschließende anisotrope Verfeinerung des Strukturmodells führte zur Konvergenz und zu den in Tab. 4.2 angegebenen R - Werten. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter sowie die Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von α - AlTeCl sind in Tab. 4.3 und 4.4 zusammengefaßt.

Tab. 4.3 Atomkoordinaten und thermische Parameter ($Å^2$) in der Kristallstruktur von α - AlTeCl.

Alle Atome besetzen die spezielle Punktlage 4g in der Raumgruppe Pnnm.

	Al	Te	Cl
x	0.0404(3)	0.26000(4)	0.2643(2)
y	0.3181(1)	0.16325(2)	0.4290(1)
z	0	0	0
B_{11}	1.23(5)	1.17(1)	1.75(4)
B_{22}	1.66(5)	1.59(2)	2.04(4)
B_{33}	1.16(5)	0.90(2)	3.37(7)
B_{12}	-0.10(4)	-0.02(1)	-0.58(3)
B_{13}	0	0	0
B_{23}	0	0	0

Tab. 4.4 Bindungslängen (Å) und - winkel (°) in der Kristallstruktur von α - AlTeCl.

Der Symmetriecode gilt wie folgt :

a)	-.5+x	.5-y	-.5+z		d)	.5+x	.5-y	.5+z
b)	-.5+x	.5-y	.5+z		e)	1.0-x	1.0-y	+z
c)	.5+x	.5-y	-.5+z		f)	.5-x	-.5+y	-.5+z

innerhalb des Tetraeders

Al - Te	2.631(2)
Al - Te a,b	2.641(1)
Al - Cl	2.104(2)
Te - Al - Te a,b	113.44 (5)
Te - Al - Cl	111.82 (6)
a Te - Al - Te b	101.41 (4)
a,b Te - Al - Cl	108.04 (6)

Te - Koordination

Al - Te - Al c,d	102.46 (4)
c Al - Te - Al d	101.41 (4)

kürzeste Abstände innerhalb der Schicht (unter 5 Å)

Al ..... Al a	4.112 (2)
Te ..... Te a	4.4074(3)
Te ..... Cl a	3.814 (1)

kürzeste Abstände zwischen den Schichten (unter 5 Å)

Cl Cl	3.480(2)
Te ..... Cl f	4.027(1)

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse zeigen die Isotypie von α - AlTeCl mit GaTeCl. Analog zu der von Wilms & Kniep (1981) beschriebenen Struktur von GaTeCl besteht die Struktur von α - AlTeCl aus gewellten Schichten parallel (010), die aus kondensierten AlTe - Sechsringen mit Sesselkonformation gebildet werden (s. Abb. 4.13). Generierendes Bauelement der Struktur ist ein $AlTe_{3/3}Cl$ - Tetraeder. Hierin fungiert Aluminium als Zentralatom und ist verzerrt tetraedrisch von drei Telluratomen und einem terminal gebundenen Chloratom koordiniert. Gleichzeitige Bindung der Telluratome zu je zwei weiteren Aluminiumatomen führt zu einer verzerrt trigonal - pyramidalen Koordination des Tellurs innerhalb einer Schicht. Die Halogenatome sind in Richtung [001] translationsäquivalent und in Richtung [100] alternierend ober- und unterhalb der Schicht positioniert. Der dreidimensionale Aufbau der Struktur erfolgt über van der Waals Kräfte (s. Abb. 4.14). Der mittlere Al - Te - Abstand ist mit 2.638 Å bedeutend größer als der vergleichbare Abstand von 2.576 Å im kubischen Al_2Te_3 (s. Kap. 3.3.4.1). Der Vergleich des mittleren Bindungsabstandes Al - Te von 2.638 Å und des Abstandes Al - Cl von 2.104 Å mit der nach Pauling (1962) berechneten Summe der kovalenten Tetraederradien von 2.58 Å für Al - Te und 2.25 Å für Al - Cl zeigt den ausgeprägt kovalenten Anteil der Bindungen in der Struktur von α - AlTeCl. Die kürzesten intermolekularen Cl ..... Cl und Te ..... Cl Kontakte unterscheiden sich nur wenig von den nach Pauling (1962) gebildeten Summen der van der Waals Radien von 3.60 Å und 4.00 Å.

Die Kondensation der AlTe - Sechsringe zu gewellten Schichten entspricht in Analogie zu GaTeCl der Sechsringverknüpfung in der Struktur des schwarzen Phosphors, sowie auch der Verknüpfung der Sechsringe der Zinkblende - Struktur parallel (110). Nach einer privaten Mitteilung (Fenske & v. Schnering (1983)) ist in einer neuen Modifikation von GaTeI Verknüpfung von GaTe - Sechringen im grauen Arsen - Typ (das entspricht der Verknüpfung der Sechringe in der Zinkblende parallel (111)) realisiert.

Das experimentell ermittelte Röntgenpulverdiagramm von α - AlTeCl zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem nach den vorliegenden Strukturparametern berechneten Diagramm. Beide Diagramme sind in Kap. 6.5 des Anhangs enthalten.

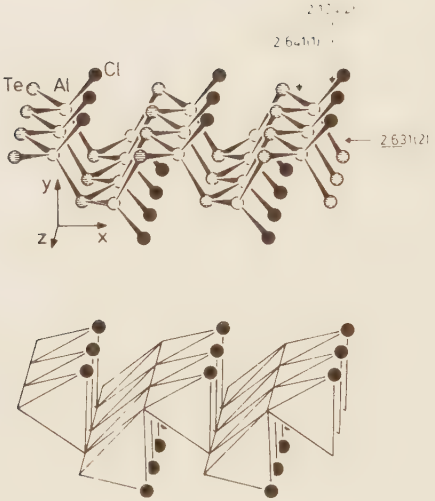


Abb. 4.13 Ausschnitt aus einer Schicht von α - AlTeCl in " ball and stick " und Polyederdarstellung

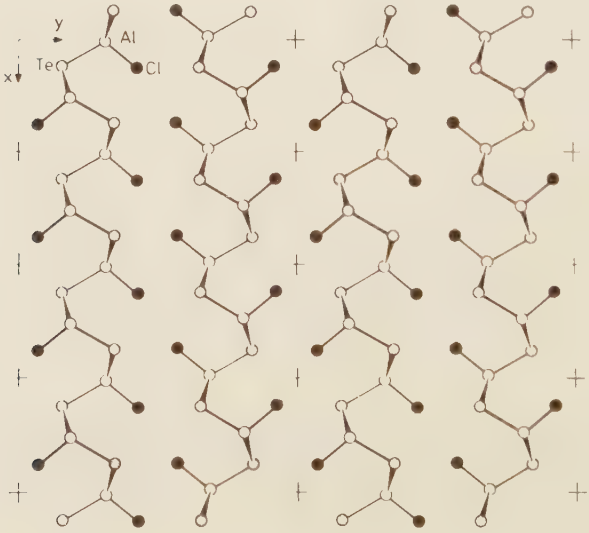


Abb. 4.14 Projektion der Struktur von α - AlTeCl mit Blickrichtung parallel zu den Schichten (c - Achsenprojektion)

4.3 Darstellung und Charakterisierung der Phasen AlSX (X = Cl, Br, I)

Die Darstellung der ternären Aluminiumsulfidhalogenide erfolgt durch mehrwöchiges Anlassen äquimolarer Gemische aus AlX_3 (s. Kap. 2.1) und Al_2S_3 (s. Kap. 3.1) bei Temperaturen zwischen 200°C und 250°C. Die hierbei anfallenden weißen Festkörper sind polykristallin und zeichnen sich durch besondere Härte aus. Nach differenzthermoanalytischen Untersuchungen schmilzt AlSCl bei 589°C, AlSBr bei 636°C und AlSI bei 619°C.

Mehrwöchiges Tempern gemörserter polykristalliner Proben von AlSX bei 250 - 300°C führt zu einem weißen, extrem nadeligen und " watteartig " verfilzten Kristallmaterial, welches außerordentlich hygroskopisch ist. Röntgenpulveruntersuchungen wurden an ungemörsertem, " watteartigem " Kristallmaterial durchgeführt. Wie bereits im Fall der Selenid- und Telluridhalogenide muß auch hier mit Intensitätsverfälschungen durch Textureffekte gerechnet werden. Die experimentell ermittelten Röntgenpulverdiagramme von AlSCl, AlSBr und AlSI zeigen nur bedingt Übereinstimmung mit den von Hagenmuller et al. (1963) angegebenen Diagrammen (s. Kap. 6.5). Für AlSI ist keinerlei Ähnlichkeit zu erkennen. Deutliche Parallelen der Diagramme untereinander sowie zu den entsprechenden Diagrammen der Phasen AlSeX, AlTeX, GaSX, GaSeX sowie GaTeI lassen engere strukturelle Verwandtschaften zwischen diesen ternären Verbindungen möglich erscheinen.

Versuche zur Kristallzucht der Verbindungen AlSX erfolgten durch mehrwöchiges Anlassen gemörserter polykristalliner Proben bei Temperaturen zwischen 250°C und 300°C. In Analogie zu AlSeX und AlTeX weisen so gezüchtete Kristalle extrem nadeligen Habitus und ausgezeichnete Spaltbarkeit längs der Kristallnadeln auf. Verfilzung der Nadeln führt auch hier zu einem " watteartigen " Kristallmaterial. Durch Kühlungskristallisation aus halogenidreichen Schmelzen gezüchtete Kristalle zeigen mit 0.04 - 0.05 mm zwar deutlich größere Durchmesser als entsprechend durch Anlassen gezüchtete Kristalle, lassen sich wegen ihrer extremen Faserspaltbarkeit jedoch nicht zerstörungsfrei handhaben. Einkristalluntersuchungen sind also auch bei den Sulfidhalogeniden bisher nicht möglich gewesen.

Ein Vergleich der vorliegenden Untersuchungen mit in der Literatur beschriebenen Ergebnissen läßt Unterschiede bezüglich der Schmelzpunkte und der Röntgenpulverdiagramme erkennen. Die von Hagenmuller et al. (1963) wahrscheinlich unter nicht kondensierten Bedingungen ermittelten Zersetzungstemperaturen sind im Vergleich zu den differenzthermoanalytisch gemessenen Schmelzpunkten erheblich zu niedrig (s. Kap. 4). Die Röntgenpulverdiagramme der Verbindungen AlSX zeigen bezüglich des Linienmusters, der Anzahl der Linien und ihrer Intensitäten Abweichungen von den in der Literatur angegebenen Diagrammen.

4.4 Zur thermischen Zersetzung der Phasen AlYX

(Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I)

Wie bereits in Kap. 3.3.4.1 beschrieben, führt die thermische Zersetzung der Aluminiumtelluridhalogenide zur Bildung einer neuen, bisher nicht bekannten (im Defekt - Zinkblende - Typ kristallisierenden) kubischen Phase von Al_2Te_3 . Da bezüglich der übrigen Chalkogenide ähnliche Verhaltensweisen erwartet werden können, soll im folgenden über ihren thermischen Abbau berichtet werden.

Zwei Gramm der jeweiligen durch Anlassen hergestellten ternären Phase werden in evakuierten Glasampullen unter Einhaltung eines Temperaturgradienten zwei bis drei Tage thermisch behandelt (s. auch Kap. 3.3.4.1). Die Zersetzungsprodukte wurden sowohl röntgenographisch als auch mit halbquantitativer Röntgenanalyse untersucht.

AlSX : Die thermische Zersetzung der Sulfidhalogenide erfolgte bei 450°C. Hierbei wurde eine fast vollständige Zersetzung der

ternären Phasen in Al_2S_3 und AlX_3 beobachtet. Während die leichtflüchtigen Halogenide in den obersten Teil der Ampullen sublimierten, verblieb im unteren Teil der Ampullen ein gelblich - weißer, pulverförmiger Rückstand. Im Falle von AlSBr und AlSI konnten geringfügige Mengen eines " watteartigen " Sublimats der ternären Phasen im oberen Teil der Ampullen isoliert werden. Der nicht sublimierte Rückstand in den Ampullen wurde als die bei Raumtemperatur stabile α - Phase von Al_2S_3 identifiziert. Das Röntgenpulverdiagramm zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem von Flahaut (1952) für α - Al_2S_3 angegebenen Diagramm (s. Kap. 6.5).

AlSeX : Die thermische Behandlung der Aluminiumselenidhalogenide erfolgte bei Temperaturen von 380°C (AlSeCl), 400°C (AlSeBr) und 450°C (AlSeI). Es wurde nahezu quantitative Sublimation der ternären Phasen beobachtet. Röntgenographische Untersuchungen an den weißen, " watteartigen " Sublimaten zeigten Identität mit den eingesetzten Phasen. Neben einem röntgenamorphen Rückstand wurden auch geringe Mengen hellgelber, optisch klarer Kristalle mit plattigem Habitus und orthorhombischer Tracht im unteren Teil der Ampulle gefunden. Mit Hilfe von Röntgenpulveruntersuchungen wurden diese Kristalle als Al_2Se_3 mit der bekannten Defekt - Wurtzit - Überstruktur (Steigman & Goodyear (1966)) identifiziert.

AlTeX : Die Aluminiumtelluridhalogenide wurden bei Temperaturen von 350°C (AlTeCl), 390°C (AlTeBr) und 385°C (AlTeI) thermisch abgebaut. Ein Teil der ternären Phasen (ca. 30%) sublimierte unter Bildung von " watteartigem " Kristallmaterial in den oberen Teil der Ampullen. Der übrige Teil zersetzte sich entsprechend in AlX_3 und kubisches Al_2Te_3 (s. Kap. 3.3.4.1). Die leichter flüchtigen Halogenide sublimierten hierbei in den oberen Teil der Ampullen auf Raumtemperatur. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen diesen Befund. Die bei der

thermischen Zersetzung gebildete kubische Phase von Al_2Te_3 ist intensiv rot gefärbt und stellt eine bei allen Temperaturen metastabile Modifikation dar. Abb. 4.15 zeigt Ampullen mit AlTeBr und AlTeI nach thermischer Behandlung.

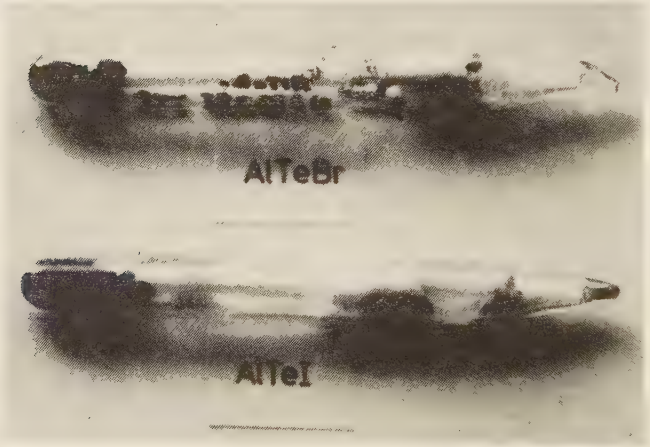


Abb. 4.15 Thermische Zersetzung der Phasen AlTeBr und AlTeI
(Erläuterungen im Text)

4.5 Zusammenfassende Betrachtung

Die Aluminiumchalkogenidhalogenide AlYX (Y = Se, Te ; X = Cl, Br I) sind thermodynamisch stabile Phasen der Systeme AlX_3 - Al_2Y_3 und weisen mit Ausnahme der syntektisch schmelzenden Verbindungen AlSeBr und AlSeI inkongruentes Schmelzverhalten auf. Die Aluminiumsulfidhalogenide AlSX (X = Cl, Br, I) lassen sich aus den Randkomponenten AlX_3 und Al_2S_3 darstellen und schmelzen vermutlich ebenfalls peritektisch. Die Schmelztemperaturen der ternären Verbindungen sinken mit zunehmendem Molekulargewicht des beteiligten Aluminiumchalkogenids, sowie mit abnehmendem Molekulargewicht des beteiligten Aluminiumhalogenids. In Analogie zu den Verbindungen GaXY wird lediglich eine Unstetigkeit dieses Verhaltens, nämlich beim Übergang vom Sulfidbromid zum Sulfidiodid beobachtet (Kniep & Welzel (1985)). Die Schmelzpunkte der ternären Aluminiumchalkogenidhalogenide liegen mit Ausnahme von AlTeCl wesentlich höher als die unter wahrscheinlich nicht kondensierten Bedingungen ermittelten und in der Literatur angegebenen Zersetzungstemperaturen. Die Systeme AlX_3 - Al_2Se_3 und $AlBr_3$ - Al_2Te_3 zeigen Mischkristallbildung im Bereich der binären Chalkogenidrandkomponenten.

Die Kristallzucht der ternären Phasen AlYX ist durch Anlassen äquimolarer Gemische von AlX_3 und Al_2Y_3 bei Temperaturen zwischen 250°C und 350°C möglich. Mit Ausnahme von α - AlTeCl sind alle Verbindungen farblos und bilden extrem nadelige Kristalle mit ausgezeichneter Spaltbarkeit entlang der Nadelachsen. Durch Verfilzung der bis zu 15 mm langen Nadeln entsteht ein " watteartiges " Material. Die extreme Faserspaltbarkeit der Kristalle verhinderte bisher eine erfolgreiche Kristallstrukturanalyse an diesen Verbindungen. Die Röntgenpulverdiagramme zeigen nur geringe Übereinstimmung mit den entsprechenden Diagrammen in der Literatur. Die Ähnlichkeiten der Röntgenpulverdiagramme untereinander sowie auch zu den entsprechenden Diagrammen von GaSX, GaSeX und nadelig ausgebildetem GaTeI legen eine Strukturverwandtschaft nahe. Nach dem Korrespondenzprinzip (Kleber (1969)) ist anzunehmen, daß die Verbindungen - abgesehen von α - AlTeCl und der das Strukturelement des grauen Arsens aufweisenden Modifikation von GaTeI - eindimensionale Strukturen ausbilden.

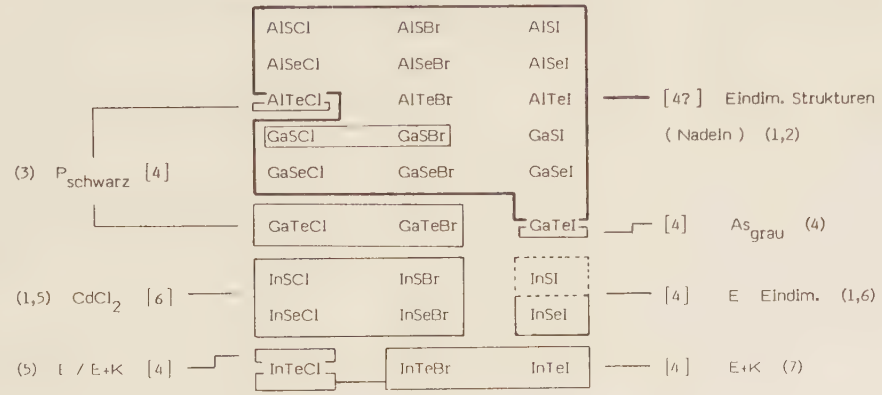
AlTeCl ist dimorph. Neben der bekannten nadelig ausgebildeten ß - Phase ist durch Anlassen bei 240°C eine weitere Modifikation zu erhalten, die isotyp zu GaTeCl ist. Dimorphie bei Aluminiumchalkogenidhalogeniden wird bisher ausschließlich im Falle von AlTeCl beobachtet. α - AlTeCl ist die bei Raumtemperatur stabile Modifikation und wandelt sich bei 321°C in die ß - Phase um. Die orthorhombische Struktur von α - AlTeCl enthält Schichten aus kondensierten AlTe - Sechsringen, wie sie auch in der Struktur des schwarzen Phosphors vorliegen; Chloratome sind terminal an Aluminium gebunden.

Mit Ausnahme der Phasen AlSeX können die Aluminiumchalkogenidhalogenide bei Temperaturen zwischen 350°C und 450°C thermisch abgebaut werden. Neben partieller Sublimation von AlSX und AlTeX wird unter Freisetzung von AlX_3 α - Al_2S_3 bzw. eine bisher nicht bekannte kubische Modifikation von Al_2Te_3 gebildet.

Tab. 4.5 stellt zusammenfassend den bisherigen Kenntnisstand zu ternären Chalkogenidhalogeniden AlYX, GaYX und InYX (Y = S, Se, Te ; X = Cl, Br, I) dar. Neben in eckigen Klammern angegebenen Koordinationszahlen der Erden - III - Elemente werden durch entsprechende Einrahmungen Strukturverwandtschaften bzw. bereits nachgewiesene Isotypiebeziehungen hervorgehoben.

Tab. 4.5 Zusammenfassung des bisherigen Kenntnisstandes der Strukturbeziehungen von (III) (VI) (VII) - Verbindungen der Zusammensetzung 1 : 1 : 1

(E, K = Ecken-, Kantenverknüpfung)



(1) Kniep & Welzel (1985)
(2) Kniep et al. (1983)
(3) Wilms & Kniep (1981)
(4) Fenske & v. Schnering (1983)
(5) Kniep et al. (1981)
(6) Sawitzki et al. (1980)
(7) Roos et al. (1973)

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Kenntnisstand über kristalline Erden - III - Halogenide AX_3 , Aluminiumchalkogenide Al_2Y_3 und Aluminiumchalkogenidhalogenide AlXY (A = Al, Ga, In ; X = Cl, Br, I ; Y = S, Se, Te) zu erweitern bzw. zu vervollständigen. Hierzu wurden die Systeme AX_3' - AX_3'' (A = Al, In ; X'/'' = Cl, Br, I), Al - Se, Al - Te sowie AlX_3 - Al_2Y_3 (X = Cl, Br, I ; Y = Se, Te) differenzthermoanalytisch und röntgenographisch untersucht. Über Kristallzuchtexperimente wurde versucht, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle zu erhalten.

Verbindungsbildung in den Systemen AlX_3' - AlX_3'' wird nur im Fall von $AlBr_3$ - AlI_3 mit der intermediär auftretenden Phase AlI_2Br beobachtet. Mischkristallbildung im System InI_3 - $InBr_3$ führt zur Stabilisierung der Tieftemperaturmodifikation α - InI_3 , welche sich bei +57°C rekonstruktiv in die gelbe ß - Phase umwandelt. Mit Röntgenmethoden kann gezeigt werden, daß aus der Schmelze gezüchtete Mischkristalle der Zusammensetzung $InI_{3-x}Br_x$ (x = 1) isotyp zu der bei Raumtemperatur stabilen Tieftemperaturmodifikation α - InI_3 sind. Danach kristallisiert α - InI_3 in einer zum Tieftemperatur - $CrCl_3$ isotypen Struktur. Weiterhin konnte röntgenographisch nachgewiesen werden, daß $GaBr_3$ mindestens dimorph ist. Bei etwa 100°C wandelt sich die durch Sublimation erhältliche Tieftemperaturmodifikation in die Hochtemperaturphase um, die metastabil bei Raumtemperatur zu halten ist. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an der Hochtemperaturphase von $GaBr_3$ führten bisher zu dem (vorläufigen) Ergebnis, daß der Strukturverband von $GaBr_3$ sowohl durch Struktureinheiten von GaI_3 als auch von AlI_3 aufgebaut wird. Aufgrund schlechter Datenqualität muß eine endgültige Lösung des komplexen Strukturproblems weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Über die Tieftemperaturmodifikation von $GaBr_3$ liegen noch keine Strukturinformationen vor.

Im System Al - Se wird nur eine intermediäre Phase der Zusammensetzung Al_2Se_3 beobachtet, während das System Al - Te die intermediären Phasen AlTe, Al_2Te_3 und Al_2Te_5 enthält. Al_2Te_3 ist polymorph. Neben den thermodynamisch

stabilen Modifikationen α- und ß - Al_2Te_3 (Tief - und Hochtemperaturmodifikation) existiert eine weitere, durch thermische Zersetzung der Aluminiumtelluridhalogenide AlTeX darstellbare kubische Phase, die bei allen Temperaturen metastabil ist. Über Röntgenpulveruntersuchungen kann gezeigt werden, daß kubisches Al_2Te_3 im Defekt - Zinkblende - Typ mit statistischer Verteilung der Aluminiumatome auf die Positionen des Zinks kristallisiert. Strukturanalytische Untersuchungen an α - Al_2Te_3 zeigen, daß eine monokline Überstruktur gebildet wird. Ein Vergleich der Gittermetrik der Substruktur mit der kubischen Modifikation von Al_2Te_3 ermöglicht die Beschreibung der Anordnung der Telluratome in dichtest gepackten Schichten mit einer komplexen Stapelabfolge. Wegen fehlendem bzw. in der Qualität unzulänglichem Kristallmaterial können über die Kristallstrukturen von AlTe, ß - Al_2Te_3 und Al_2Te_5 derzeit keine Aussagen getroffen werden.

Differenzthermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen der Schnitte AlX_3 - Al_2Y_3 weisen die Systeme als quasibinär aus und zeigen die Existenz der intermediären Phasen AlYX. Kristallzucht der Verbindungen durch Anlassen führt in allen Fällen zu extrem nadeligem Kristallmaterial. AlTeCl ist dimorph. Neben der weißen, nadelig ausgebildeten Phase wird eine zum GaTeCl isotype Modifikation (α - AlTeCl) beobachtet. α - AlTeCl ist die bei tiefen Temperaturen stabile Modifikation und enthält Schichten kondensierter AlTe - Sechsringe wie sie auch in der Kristallstruktur des schwarzen Phosphors vorliegen. Die Röntgenpulverdiagramme der nadelig ausgebildeten Phasen von AlYX zeigen Ähnlichkeiten zu den Diagrammen von GaSX, GaSeX und GaTeI, so daß Strukturverwandtschaften anzunehmen sind. Die extreme Faserspaltbarkeit der Kristalle verhinderte bisher erfolgreiche Strukturanalysen.

Auf der Basis der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse erscheinen weitere Untersuchungen an kristallinen Erden - III - Halogeniden, Aluminiumchalkogeniden und Aluminiumchalkogenidhalogeniden insbesondere in folgenden Bereichen von Interesse :

1) Weitere Untersuchungen von Systemen AX_3' - AX_3'' im Hinblick auf Mischkristallbildung und dadurch mögliche Stabilisierung von bisher noch nicht

bekannten Modifikationen der Randphasen.

2) Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen an Erden - III - Halogeniden im Hinblick auf möglicherweise existierende Hochtemperaturmodifikationen.
3) Kristallzucht und Kristallstrukturanalyse der Tieftemperaturmodifikation von $GaBr_3$, sowie eine erneute Strukturbestimmung der Hochtemperaturmodifikation.
4) Kristallzucht und Kristallstrukturanalyse von AlTe. Diese Phase erscheint insbesondere wegen der formal niedrigen Oxidationsstufe des Aluminiums von Interesse.
5) Kristallzucht und Kristallstrukturanalysen von ß - Al_2Te_3 und Al_2Te_5 , sowie eine Vervollständigung der Strukturbestimmung von α - Al_2Te_3 .
6) Kristallzucht und strukturelle Charakterisierung der nadelig ausgebildeten Phasen AlYX, GaSX, GaSeX und GaTeI.

6. ANHANG

6.1 Apparatives

Die Erstellung der in dieser Arbeit aufgeführten Phasendiagramme erfolgte in erster Linie mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA). Messungen bis ca. 800°C wurden unter Verwendung von Ni/CrNi - Thermoelementpaaren in DTA - Apparaturen nach Kniep & Schaefer (1975) durchgeführt. Die verwendete Aufheizrate betrug 3°C/min. Messungen mit angestrebten Endtemperaturen > 800°C wurden in einer in Anlehnung an Kniep & Schaefer (1975) konstruierten Hochtemperatur - DTA - Apparatur durchgeführt. Hierbei wurden Pt/RhPt - Thermoelementpaare benutzt. Die Aufheizrate betrug 2°C/min bzw. 5°C/min. In allen Fällen diente Schamottemehl als Referenz. Die Eichung der Thermoelementpaare erfolgte über den gesamten zu vermessenden Temperaturbereich mit Standardsubstanzen nach IPTS - 68.

Die Identifizierung der bei den Systemuntersuchungen verwendeten Randkomponenten sowie die Absicherung der DTA - Untersuchungen erfolgte mit Röntgenpulveruntersuchungen nach der Guinier - Technik. Hierzu wurden die zu vermessenden Proben - wenn nicht anders beschrieben - feingemörsert und unter Argon als Flachpräparate zwischen Polyethylenfolien eingeschlossen; die Vermessung der Proben erfolgte mit Hilfe eines Pulverdiffraktometers System 600 der Fa. Huber in den Winkelbereichen $\theta = 3 - 45°$ unter Verwendung von CuKα - Strahlung. Als Referenz diente Silizium.

Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen mit Hilfe der Guinier - Simon - Technik (Simon (1971)) wurden an unter Argon in Quarzglaskapillaren eingeschlossenen Proben mit einer Kamera der Fa. Enraf - Nonius unter Verwendung von CuKα - Strahlung in Aufheiz- und Abkühlphase durchgeführt. Die Aufheiz- und Abkühlrate betrug für alle Messungen 3°C/h.

Mikromorphologische Untersuchungen an Kristallmaterial wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Super Mini Sem II der Fa. ISI durchgeführt. Eine hiermit verbundene energiedispersive Röntgenanalyse (Elektronenstrahlmikroanalyse) erlaubte eine qualitative und quantitative analytische Untersuchung der Substanzen. Zur Einhaltung der notwendigen inerten Bedingungen wurden die Proben unter Argon in mit Hilfe von gefetteten Glasplatten verschließbare hohlzylindrische Probenbehälter (Cu) gefüllt. Zur Vermeidung von Fremdeinflüßen während der Messungen wurden die Probenräume der Kupferzylinder mit kohlenstoffhaltigem Kleber (Leit - C nach Göke, Fa. Neubauer) versiegelt. Unter Benutzung des Rotationsgetriebes konnten die Glasplatten nach Evakuierung der Probenkammer entfernt werden.

6.2 Röntgenstrukturanalyse

Die röntgenographischen Einkristalluntersuchungen wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer $P2_1$ der Fa. SYNTEX durchgeführt. Die Qualität der zu vermessenen Kristalle wurde mittels photographischer Rotations- und Achsenaufnahmen (Polaroid) überprüft. Die in dieser Arbeit angegebenen Gitterkonstanten wurden durch Messung der Beugungswinkel 2θ von 15 hochindizierten Reflexen in den Bereichen 35 - 45° mittels des Verfahrens der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit MoKα - Strahlung nach der ω - scan Methode. Eine sich prinzipiell hieran anschließende empirische Absorptionskorrektur wurde nach der Psi - scan Methode durchgeführt. Die Bestimmung der Raumgruppen erfolgte aus den Auslöschungsgesetzen (International Tables (1969)).

Die Strukturlösung gelang entweder mit Hilfe der Lagekoordinaten isotyper Verbindungen oder mit Hilfe direkter Methoden (s. Kap. 6.3). Bei

anisotroper Behandlung der Temperaturfaktoren gilt der Exponentialterm :

$$\exp\left[-1/4 \left(B_{11} h^2 a^{*2} + \ldots\ldots\ldots + 2B_{23} k\, l\, b^* c^* \right) \right]$$

Die Vollständigkeit des berechneten Strukturmodells wurde durch die Berechnung von Differenz - Fourier Synthesen sichergestellt.

Neben den Standardabweichungen der erhaltenen Parameter bildet der R - Wert ein zusätzliches Gütekriterium für das berechnete Strukturmodell. Mit R und R_w für beobachtete Reflexe ($F_o \geq 3.92\ \sigma_F$) sowie R' und R'_w für alle Reflexe sind R und R_w wie folgt angegeben :

$$R = \sum_{hkl} \left| \left(k\, |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) \right| \Big/ \sum_{hkl} k\, |F_o(hkl)|$$

oder bewichtet :

$$R_w = \left[\sum_{hkl} w(hkl) \left| \left(k\, |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right) \right|^2 \Big/ \sum_{hkl} w(hkl)\, k^2\, |F_o(hkl)|^2 \right]^{1/2}$$

Mit :

$$1/w(hkl) = \sigma^2_{F_o(hkl)} + \left(c \cdot F_o(hkl) \right)^2$$

6.3 Benutzte Rechenprogramme

E - XTL	Structure Determination System - Version of November 1976. Syntex Analytical Instruments, 10040 Bubb Road, Cupertino, Calif. 55014, USA.
SHELXTL	G.M. Sheldrick (1979) Structure Determination System - Revision 3, July 1981. Nicolet XRD Corp., Cupertino, Calif., USA.
LAZY - PULVERIX	K. Yvon, W. Jeitschko & E. Parthe (1977) A Programme to Calculate X - Ray and Neutron Diffraction Powder Patterns - version of December 1977. Laboratoire de Cristallographie aux Rayons - X, Université de Genève, Geneva, Switzerland.
AGL	K.F. Tebbe, Köln Programm zur Berechnung von $\sin^2\theta$ - Werten sowie zur Ausgleichsrechnung von Gitterkonstanten.

6.4 Tabellen der Strukturamplituden

Bei der Gegenüberstellung der beobachteten (FOBS) und der berechneten (FCLC) Strukturamplituden sind die bei der Verfeinerung als " nicht beobachtet " eingestuften Reflexe mit " * " gekennzeichnet.

InI_2Br	Seite s. u.
AlTeCl	112 - 114

Die Tabelle der Strukturamplituden von InI_2Br kann beim

Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik
D - 7514 Eggenstein
Leopoldhafen 2

unter

CSD 51003
R. Kniep & P. Blees
Rotes α - Indium(III) iodid
Angew. Chem. 96 (1984) Nr. 10

angefordert werden.

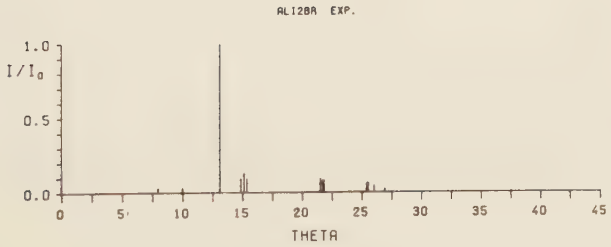
H	K	L	FOBS	FCLC	H	K	L	FOBS	FCLC	H	K	L	FOBS	FCLC	H	K	L	FOBS	FCLC
0	0	2	210.53	212.69	1	2	0	108.19	109.35	1	13	3	39.19	40.09	2	6	2	70.19	69.71
0	0	4	118.51	118.65	1	2	1	23.02	21.83	1	13	4*	4.53	4.25	2	6	3*	1.14	2.80
0	0	6	61.66	61.71	1	2	2	88.86	90.00	1	14	0	76.35	76.29	2	6	4	50.17	51.33
0	1	1	27.00	26.42	1	2	3	15.64	12.88	1	14	1	15.66	15.19	2	6	5*	3.07	1.38
0	1	3	31.68	28.93	1	2	4	60.25	61.73	1	14	2	65.08	66.70	2	7	0*	1.77	2.78
0	1	5	22.85	22.50	1	2	5*	0.00	5.94	1	14	3	11.41	10.55	2	7	1	100.10	101.31
0	2	0	79.46	81.64	1	2	6	39.16	38.98	1	14	4	46.94	47.43	2	7	2*	3.00	1.90
0	2	2	72.73	64.58	1	3	0	48.63	49.66	1	15	0	6.99	7.09	2	7	3	67.78	68.20
0	2	4	45.40	43.06	1	3	1	61.84	53.16	1	15	1	23.12	24.02	2	7	4*	0.00	0.43
0	2	6	26.21	25.67	1	3	2	36.77	36.42	1	15	2	5.90	6.06	2	7	5	39.63	38.36
0	3	1	130.51	143.30	1	3	3	25.54	25.26	1	15	3	17.77	18.03	2	8	0	45.73	46.06
0	3	3	96.33	91.95	1	3	4	20.69	20.93	1	15	4*	2.73	4.01	2	8	1	19.66	20.01
0	3	5	53.65	54.86	1	3	5	10.25	10.20	1	16	0	49.87	50.37	2	8	2	36.13	35.97
0	4	0	110.15	117.66	1	3	6	9.69	10.06	1	16	1	12.67	12.80	2	8	3	14.22	13.94
0	4	2	89.46	87.61	1	4	0	206.14	177.20	1	16	2	43.25	43.47	2	8	4	20.72	21.07
0	4	4	55.97	52.50	1	4	1	2.64	2.30	1	16	3	9.63	9.49	2	8	5	8.48	8.00
0	4	6	29.45	29.31	1	4	2	130.60	129.43	1	16	4	29.64	29.78	2	9	0	6.86	7.12
0	5	1	62.86	58.97	1	4	3*	0.00	1.40	1	17	0	9.39	10.10	2	9	1	97.24	99.54
0	5	3	37.02	35.34	1	4	4	76.39	74.69	1	17	1	39.91	40.02	2	9	2	6.10	6.40
0	5	5	19.41	19.87	1	4	5*	1.81	0.97	1	17	2	7.40	8.56	2	9	3	75.15	76.15
0	6	0	145.71	140.47	1	4	6	39.59	40.39	1	17	3	34.08	34.95	2	9	4	4.49	4.49
0	6	2	189.86	118.69	1	5	0	46.52	36.01	1	18	0	34.65	33.72	2	9	5	48.61	49.96
0	6	4	77.81	79.36	1	5	1	100.00	106.98	1	18	1*	0.00	3.34	2	10	0	83.48	82.86
0	7	1	127.45	123.14	1	5	2	28.27	27.57	1	18	2	38.39	28.70	2	10	1	14.89	13.78
0	7	3	76.16	79.95	1	5	3	80.57	80.06	1	18	3	4.98	2.79	2	10	2	98.06	98.05
0	7	5	41.20	43.81	1	5	4	15.83	15.63	1	19	0*	3.86	4.62	2	10	3	10.30	10.62
0	8	0	103.16	105.69	1	5	5	52.57	51.50	1	19	1	36.21	35.36	2	10	4	46.30	46.20
0	8	2	86.01	82.70	1	6	0	43.03	42.28	1	19	2	4.78	3.94	2	10	5	7.18	6.80
0	8	4	47.15	47.57	1	6	1	19.62	19.86	1	19	3	28.41	27.23	2	11	0	15.63	15.43
0	9	1	70.91	78.24	1	6	2	32.01	31.21	1	20	0	38.33	37.70	2	11	1	39.57	38.76
0	9	3	62.62	61.14	1	6	3	12.20	12.41	1	20	1*	4.42	3.47	2	11	2	12.55	12.95
0	9	5	40.51	42.18	1	6	4	18.83	17.08	1	20	2	34.58	34.71	2	11	3	28.60	29.13
0	10	0	68.60	71.93	1	6	5	5.36	5.41	1	21	0*	1.44	1.45	2	11	4	9.68	9.29
0	10	2	58.93	60.40	1	7	0	4.61	4.60	1	21	1	16.46	14.71	2	11	5	17.82	19.20
0	10	4	42.28	40.13	1	7	1	108.15	109.45	1	21	2*	2.04	1.09	2	12	0	89.63	88.63
0	11	1*	0.00	1.98	1	7	2*	2.93	3.36	1	22	0	15.87	15.22	2	12	1	5.62	7.04
0	11	3	4.60	3.32	1	7	3	77.40	77.50	2	0	0	178.31	180.27	2	12	2	71.79	70.41
0	11	5	5.14	4.62	1	7	4*	0.00	1.92	2	0	2	134.27	133.64	2	12	3	5.11	4.60
0	12	0	114.91	113.32	1	7	5	46.57	46.85	2	0	4	78.54	78.72	2	12	4	51.45	51.60
0	12	2	96.15	95.95	1	8	0	127.91	131.91	2	0	6	42.63	44.14	2	12	5*	2.35	1.93
0	12	4	65.99	63.29	1	8	1	19.16	20.42	2	1	1	53.50	53.39	2	13	0	4.08	3.60
0	13	1	51.94	53.29	1	8	2	107.64	108.08	2	1	2*	0.00	3.76	2	13	1	29.48	29.33
0	13	3	43.05	43.35	1	8	3	14.77	14.13	2	1	3	44.38	44.00	2	13	2	9.17	9.13
0	13	5	33.18	30.72	1	8	4	68.30	68.92	2	1	4*	3.16	2.56	2	13	3	26.50	26.84
0	14	0	14.07	13.74	1	8	5	8.43	7.21	2	1	5	29.50	29.83	2	13	4*	3.79	1.04
0	14	2	13.79	13.48	1	9	0	22.78	22.85	2	1	6*	0.00	2.13	2	14	0	14.58	14.85
0	14	4	11.61	11.92	1	9	1	7.77	4.78	2	2	0	24.51	23.64	2	14	1	4.13	4.92
0	15	1	77.02	77.75	1	9	2	19.84	19.03	2	2	1	22.75	22.93	2	14	2	10.63	10.50
0	15	3	59.05	58.57	1	9	3	4.09	0.88	2	2	2	24.78	24.18	2	14	3	4.36	4.50
0	16	0	27.14	27.15	1	9	4	11.63	11.77	2	2	3	17.62	16.61	2	14	4	5.68	3.07
0	16	2	27.27	25.68	1	9	5	5.55	3.95	2	2	4	20.55	20.15	2	15	0	12.10	12.05
0	16	4	24.18	21.90	1	10	0	49.03	48.17	2	2	5	9.39	9.87	2	15	1	71.28	76.38
0	17	1	5.51	4.07	1	10	1	17.94	13.53	2	3	0	13.68	14.41	2	15	2	9.77	10.10
0	17	3*	2.58	1.87	1	10	2	42.36	44.15	2	3	1	176.62	181.22	2	15	3	57.05	57.14
0	18	0	45.46	44.11	1	10	3	9.40	9.67	2	3	2	10.28	10.09	2	15	4	5.62	6.15
0	18	2	41.44	39.91	1	10	4	34.46	34.53	2	3	3	125.15	122.51	2	16	0	43.15	44.11
0	19	1	50.72	50.63	1	10	5	7.51	5.44	2	3	4	5.60	5.05	2	16	1	9.57	10.16
0	19	3	41.90	39.58	1	11	0	22.16	21.73	2	3	5	70.76	70.76	2	16	2	39.94	40.10
0	20	0	17.74	17.52	1	11	1	117.98	115.11	2	4	0	88.09	89.52	2	16	3	7.52	7.78
0	20	2	15.31	14.55	1	11	2	18.04	18.19	2	4	1	33.80	35.89	2	16	4	31.36	30.84
0	21	1	27.98	27.52	1	11	3	81.09	82.69	2	4	2	73.19	71.88	2	17	0	7.59	7.04
0	22	0	30.88	29.12	1	11	4	11.18	11.12	2	4	3	24.09	23.31	2	17	1	12.93	12.52
1	0	1	24.06	22.72	1	11	5	48.31	49.58	2	4	4	44.45	44.36	2	17	2	6.05	6.20
1	0	3	10.31	14.29	1	12	0	11.30	9.59	2	4	5	12.68	12.29	2	17	3	9.70	10.10
1	0	5	6.08	6.74	1	12	1*	3.69	0.57	2	5	0	4.81	3.43	2	18	0	44.67	44.01
1	1	0	19.44	19.60	1	12	2	10.95	10.07	2	5	1	96.60	97.18	2	18	1*	0.00	0.05
1	1	1	173.43	177.29	1	12	3*	0.00	0.34	2	5	2	3.32	3.66	2	18	2	39.76	39.80
1	1	2	12.68	14.33	1	12	4	10.66	9.87	2	5	3	65.16	63.87	2	18	3*	0.00	0.22
1	1	3	110.30	109.38	1	12	5*	0.00	0.27	2	5	4*	3.61	3.48	2	19	0*	0.00	2.92
1	1	4	8.04	8.71	1	13	0	9.26	9.77	2	5	5	35.02	34.65	2	19	1	33.63	32.81
1	1	5	60.61	61.36	1	13	1	49.73	50.16	2	6	0	74.93	78.42	2	19	2*	1.67	2.59
1	1	6*	0.00	4.43	1	13	2	7.19	7.89	2	6	1	3.75	3.93	2	20	0	7.46	7.78

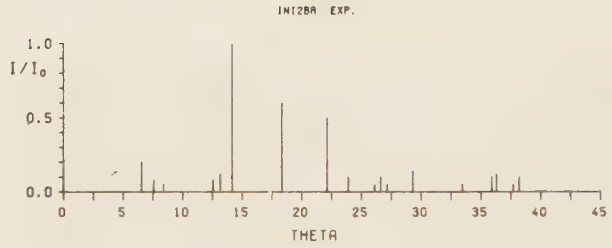
H	K	L	FOBS	FCLC
2	20	1*	2.99	2.42
2	20	2*	4.05	5.89
2	21	0	5.12	3.77
2	21	1	23.37	21.32
3	0	1	53.87	55.25
3	0	3	36.47	34.68
3	0	5	20.53	19.87
3	1	0	4.23	4.77
3	1	1	106.35	106.34
3	1	2*	0.00	2.54
3	1	3	74.93	73.94
3	1	4*	0.00	0.43
3	1	5	44.94	44.79
3	2	0	105.74	107.61
3	2	1	19.77	19.80
3	2	2	92.94	92.58
3	2	3	15.87	14.60
3	2	4	64.13	63.39
3	2	5	7.47	8.69
3	3	0	5.30	5.48
3	3	1	44.09	43.84
3	3	2	4.98	4.76
3	3	3	26.93	25.75
3	3	4	5.17	4.15
3	3	5	11.31	11.30
3	4	0	155.66	156.20
3	4	1	19.85	19.20
3	4	2	125.80	125.81
3	4	3	13.14	13.26
3	4	4	76.74	76.68
3	4	5	8.44	7.60
3	5	0*	2.56	1.17
3	5	1	73.30	74.12
3	5	2*	2.76	1.45
3	5	3	57.44	58.58
3	5	4*	0.33	0.94
3	5	5	39.70	40.67
3	6	0	19.31	18.45
3	6	1	28.78	28.94
3	6	2	14.36	14.19
3	6	3	21.45	21.87
3	6	4	8.35	8.00
3	6	5	13.10	13.70
3	7	0	23.26	23.38
3	7	1	65.94	67.24
3	7	2	19.46	18.45
3	7	3	49.57	50.61
3	7	4	11.71	11.38
3	7	5	32.97	33.33
3	8	0	110.15	111.62
3	8	1	25.86	26.84
3	8	2	94.19	94.25
3	8	3	18.56	18.40
3	8	4	60.24	62.26
3	8	5	10.14	9.72
3	9	0	4.78	5.11
3	9	1	11.97	12.16
3	9	2	3.82	4.98
3	9	3	11.66	11.44
3	9	4*	3.92	4.65
3	9	5	9.07	9.28
3	10	0	58.07	57.94
3	10	1	5.22	5.23
3	10	2	51.18	51.98
3	10	3	4.38	4.45
3	10	4	38.54	39.05
3	10	5	5.74	3.51
3	11	0	12.81	12.46
3	11	1	93.13	96.51
3	11	2	10.46	10.05
3	11	3	69.75	71.17
3	11	4	4.59	5.40
3	12	0	7.18	6.62
3	12	1	23.61	23.26
3	12	2	4.58	3.92
3	12	3	16.55	16.96
3	12	4*	3.42	1.83
3	13	0	11.91	11.78
3	13	1	30.55	32.29
3	13	2	10.30	10.66
3	13	3	26.69	27.50
3	13	4	7.80	8.12
3	14	0	60.54	61.50
3	14	1	7.20	7.53
3	14	2	52.62	54.47
3	14	3	5.72	5.54
3	14	4	38.94	39.87
3	15	0	11.59	11.97
3	15	1	29.40	31.08
3	15	2	11.30	10.40
3	15	3	22.94	23.37
3	15	4	8.04	7.25
3	16	0	47.64	48.18
3	16	1*	4.26	0.90
3	16	2	41.28	41.85
3	16	3*	0.71	1.35
3	17	0*	3.75	3.72
3	17	1	40.10	40.31
3	17	2	5.07	3.25
3	17	3	34.08	34.69
3	18	0	21.26	21.21
3	18	1	5.02	4.63
3	18	2	18.25	18.15
3	18	3*	0.00	4.36
3	19	0	14.22	14.47
3	19	1	28.96	29.47
3	19	2	13.41	12.43
3	20	0	27.17	28.17
3	20	1	4.97	6.03
3	21	0*	4.74	5.04
4	0	0	150.09	154.44
4	0	2	127.08	127.50
4	0	4	80.02	80.32
4	1	0	47.26	49.47
4	1	1	27.22	27.55
4	1	2	38.05	40.97
4	1	3	24.68	24.66
4	1	4	22.09	25.45
4	1	5	19.56	19.61
4	2	0	42.94	42.92
4	2	1*	0.00	1.42
4	2	2	39.68	38.23
4	2	3*	1.31	2.99
4	2	4	28.13	27.97
4	2	5*	4.19	4.31
4	3	0	6.51	5.83
4	3	1	98.35	98.15
4	3	2*	3.83	4.00
4	3	3	73.84	72.70
4	3	4*	0.00	1.51
4	3	5	45.50	46.40
4	4	0	67.03	67.52
4	4	1	9.56	10.34
4	4	2	58.74	57.88
4	4	3	7.89	7.32
4	4	4	36.92	37.85
4	4	5	6.09	4.93
4	5	0	28.59	28.32
4	5	1	43.42	43.58
4	5	2	25.03	24.67
4	5	3	30.75	30.98
4	5	4	17.07	17.17
4	5	5	17.20	18.56
4	6	0	86.45	86.34
4	6	1	15.18	15.44
4	6	2	73.89	76.18
4	6	3	10.68	10.74
4	6	4	55.36	55.31
4	6	5	7.00	5.78
4	7	0	34.79	34.26
4	7	1	78.31	78.03
4	7	2	28.90	29.25
4	7	3	55.82	55.77
4	7	4	19.29	19.29
4	7	5	32.98	32.82
4	8	0	61.95	60.81
4	8	1	21.47	21.29
4	8	2	45.84	49.70
4	8	3	15.72	15.75
4	8	4	31.35	30.51
4	8	5	9.83	9.89
4	9	0	14.46	14.86
4	9	1	56.88	59.72
4	9	2	11.67	11.78
4	9	3	48.22	48.87
4	9	4	7.30	6.00
4	10	0	52.99	54.19
4	10	1	6.54	5.55
4	10	2	46.43	47.01
4	10	3*	0.00	2.25
4	10	4	31.60	32.84
4	11	0	22.93	23.52
4	11	1	10.13	9.67
4	11	2	19.84	20.08
4	11	3	8.85	8.62
4	11	4	14.29	13.37
4	12	0	76.31	77.11
4	12	1	12.00	12.32
4	12	2	65.68	67.08
4	12	3	9.87	9.56
4	12	4	45.72	46.83
4	13	0	17.45	18.65
4	13	1	33.38	35.39
4	13	2	15.84	16.26
4	13	3	29.23	30.35
4	13	4	11.83	11.38
4	14	0	5.84	5.29
4	14	1	14.61	14.73
4	14	2	6.46	6.03
4	14	3	11.81	12.10
4	15	0*	2.88	0.44
4	15	1	55.80	58.10
4	15	2*	0.00	0.46
4	15	3	42.04	45.10
4	16	0	23.36	24.34
4	16	1	7.49	7.86
4	16	2	23.49	23.11
4	16	3	6.74	5.83
4	17	0*	3.18	2.86
4	17	1*	2.62	0.46
4	17	2*	1.69	3.30
4	18	0	34.61	35.57
4	18	1	12.60	12.84
4	18	2	33.13	32.45
4	19	0	8.60	7.89
4	19	1	35.62	35.09
5	0	1	34.27	32.17
5	0	3	24.08	23.32
5	0	5	17.68	14.19
5	1	0	6.64	8.98
5	1	1	103.36	100.65
5	1	2	8.72	8.64
5	1	3	76.23	74.50
5	1	4	8.65	7.43
5	1	5	47.18	46.02
5	2	0	50.14	48.92
5	2	2	43.90	44.56
5	2	3	7.13	4.10
5	2	4	36.22	35.22
5	2	5	6.78	3.95
5	3	0	36.03	35.74
5	3	1	18.67	18.68
5	3	2	30.66	30.70
5	3	3	11.48	11.44
5	3	4	21.07	20.84
5	3	5	4.57	4.78
5	4	0	73.68	71.77
5	4	1	17.83	17.76
5	4	2	60.43	61.00
5	4	3	12.92	13.21
5	4	4	40.94	40.88
5	5	0	23.05	22.32
5	5	1	68.90	68.14
5	5	2	18.88	18.57
5	5	3	55.26	54.76
5	5	4	11.12	11.47
5	6	0	29.41	28.84
5	6	1	12.50	12.19
5	6	2	25.02	23.91
5	6	3	11.19	11.29
5	6	4	14.98	14.51
5	7	0	23.36	24.05
5	7	1	75.76	74.81
5	7	2	20.02	20.19
5	7	3	56.54	57.19
5	7	4	12.62	12.85
5	8	0	69.62	70.32
5	8	1	9.68	9.33
5	8	2	62.03	61.39
5	8	3	6.23	6.52
5	8	4	42.40	43.49
5	9	0	22.47	22.03
5	9	1	10.69	8.77
5	9	2	19.36	19.67
5	9	3*	2.81	4.11
5	9	4	13.79	14.64
5	10	0	23.52	21.66
5	10	1	15.14	14.82
5	10	2	21.49	21.32
5	10	3	11.92	11.83
5	10	4	20.13	19.62
5	11	0	4.87	5.24
5	11	1	68.77	69.48
5	11	2	4.56	4.94
5	11	3	52.70	53.18
5	11	4*	3.98	4.09
5	12	0	13.35	13.54
5	12	1	20.64	20.91
5	12	2	13.20	12.95
5	12	3	15.95	15.93
5	13	0	5.35	4.42
5	13	1	35.86	36.75
5	13	2	5.07	4.81
5	13	3	29.98	30.63
5	14	0	52.31	51.82
5	14	1	5.11	4.93
5	14	2	46.01	46.36
5	14	3*	4.04	2.72
5	15	0	17.51	17.89
5	15	1	7.72	8.38
5	15	2	15.85	15.71
5	16	0	27.98	28.95
5	16	1	10.41	10.93
5	16	2	25.56	25.67
5	17	0*	3.48	4.64
5	17	1	26.07	25.46
5	17	2	6.53	3.98
5	18	0	26.09	26.33

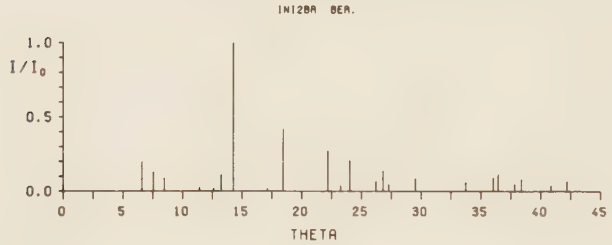
H	K	L	FOBS	FCLC
5	18	1	7.41	7.36
6	0	0	88.84	87.68
6	0	2	75.37	75.55
6	0	4	51.21	51.58
6	1	0	12.92	13.98
6	1	1	23.38	22.97
6	1	2	12.42	12.44
6	1	3	20.99	20.65
6	1	4	9.80	9.44
6	2	0	22.05	22.42
6	2	1	29.67	28.71
6	2	2	20.52	20.91
6	2	3	23.63	23.19
6	2	4	17.48	17.21
6	3	0	15.41	15.75
6	3	1	74.05	72.54
6	3	2	12.71	12.70
6	3	3	55.62	56.61
6	3	4	7.58	6.98
6	4	0	42.33	41.48
6	4	1	44.15	44.23
6	4	2	36.29	36.41
6	4	3	32.69	32.43
6	4	4	26.43	26.05
6	5	0	10.10	10.20
6	5	1	35.63	34.55
6	5	2	8.32	10.04
6	5	3	26.15	25.94
6	5	4	8.85	9.29
6	6	0	52.62	50.86
6	6	1*	0.00	1.84
6	6	2	47.10	46.57
6	6	3*	3.03	1.32
6	6	4	36.67	36.80
6	7	0	5.09	3.85
6	7	1	52.60	50.46
6	7	2	4.53	4.19
6	7	3	37.65	37.91
6	7	4*	2.47	4.67
6	8	0	32.50	32.42
6	8	1	30.09	29.68
6	8	2	27.17	27.51
6	8	3	21.91	22.68
6	9	0	6.53	6.67
6	9	1	46.25	45.76
6	9	2	5.96	6.40
6	9	3	39.34	39.75
6	10	0	38.73	39.69
6	10	1	17.39	17.71
6	10	2	35.81	35.12
6	10	3	14.98	15.07
6	11	0	24.21	25.12
6	11	1	14.26	13.70
6	11	2	21.17	21.88
6	11	3	11.44	11.32
6	12	0	48.84	49.68
6	12	1	7.46	6.67
6	12	2	42.31	44.27
6	12	3*	3.96	4.10
6	13	0	5.04	4.66
6	13	1	22.43	23.27
6	13	2	4.84	4.59
6	14	0*	0.00	0.49
6	14	1	11.10	11.11
6	14	2*	3.44	1.21
6	15	0	16.00	16.40
6	15	1	42.81	42.65
6	16	0	21.06	20.65
6	16	1	16.41	16.18
7	0	1	30.99	31.49
7	0	3	24.15	24.06
7	1	0	7.62	7.24
7	1	1	40.00	40.88
7	1	2	5.36	7.34
7	1	3	32.58	33.06
7	2	0	49.81	49.86
7	2	1	5.28	5.51
7	2	2	45.67	45.29
7	2	3*	3.47	5.55
7	3	0	28.86	29.34
7	3	1	16.54	16.93
7	3	2	24.48	26.06
7	3	3	11.49	11.34
7	4	0	67.20	66.85
7	4	1	16.75	16.74
7	4	2	58.89	58.12
7	4	3	12.98	13.10
7	5	0	17.94	17.76
7	5	1	32.59	32.33
7	5	2	14.94	15.15
7	5	3	28.48	28.67
7	6	0	5.26	6.34
7	6	1	14.79	14.38
7	6	2	5.22	5.20
7	6	3	12.98	13.40
7	7	0	21.41	21.48
7	7	1	29.06	29.01
7	7	2	19.10	18.47
7	7	3	23.81	24.33
7	8	0	50.46	49.73
7	8	1	11.17	10.52
7	8	2	44.04	44.44
7	8	3	7.03	7.67
7	9	0	19.76	18.80
7	9	1	9.49	9.03
7	9	2	17.83	17.34
7	10	0	31.62	31.32
7	10	1	13.94	14.12
7	10	2	29.25	29.04
7	11	0*	3.99	3.49
7	11	1	45.56	45.44
7	11	2*	2.95	3.50
7	12	0*	0.00	4.27
7	12	1	20.67	21.17
7	13	0	6.32	5.53
7	13	1	15.62	14.89
8	0	0	49.59	47.38
8	0	2	42.21	42.64
8	1	0	31.62	31.78
8	1	1	16.01	16.60
8	1	2	27.06	27.67
8	2	0	12.29	11.93
8	2	1	9.53	9.19
8	2	2	10.21	11.45
8	3	0	6.28	5.45
8	3	1	48.36	47.54
8	3	2*	2.10	5.05
8	4	0	25.48	24.51
8	4	1	17.50	17.07
8	4	2	22.35	22.16
8	5	0	20.46	20.16
8	5	1	23.36	23.20
8	5	2	18.18	18.75
8	6	0	31.50	30.43
8	6	1	8.63	8.50
8	6	2	28.53	28.55
8	7	0	22.83	22.11
8	7	1	29.58	29.35
8	8	0	16.65	16.44
8	8	1	20.35	20.45
8	9	0	5.70	6.07
8	9	1	31.80	30.84

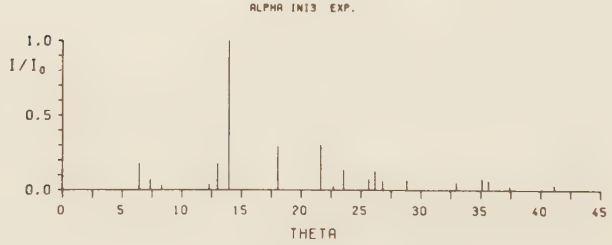
6.5 Röntgenpulverdiagramme

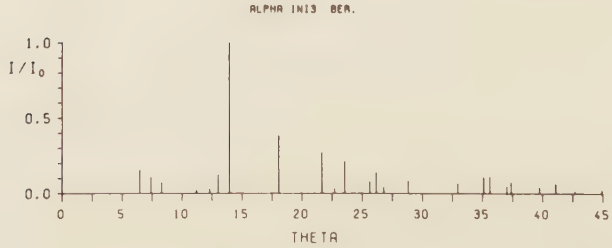
Die experimentell (exp.) erstellten Röntgenpulverdiagramme wurden mit Hilfe der Guinier - Technik (CuKα - Strahlung) ermittelt (s. Kap. 6.1). Die Röntgenpulverdiagramme der Literatur bzw. die berechneten Diagramme (ber.) wurden entweder mit Hilfe des Programms LAZY - PULVERIX (s. Kap. 6.3) erstellt oder direkt der Literatur entnommen. Die Röntgenpulverdiagramme sind als Liniendiagramme mit relativen Intensitäten als Funktion des Beugungswinkels θ wiedergegeben.

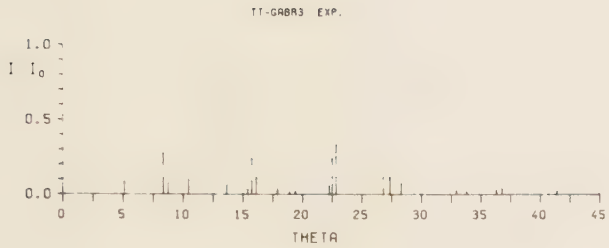


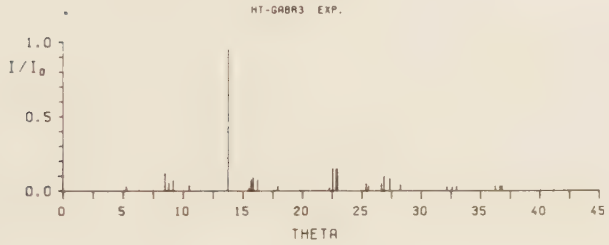

INI2BA EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

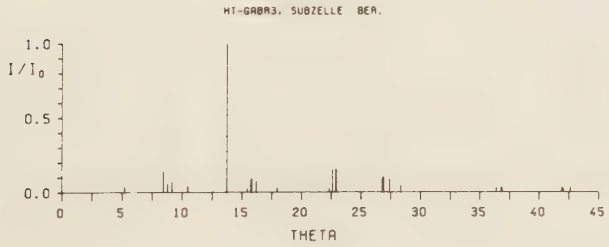

INI2BA BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

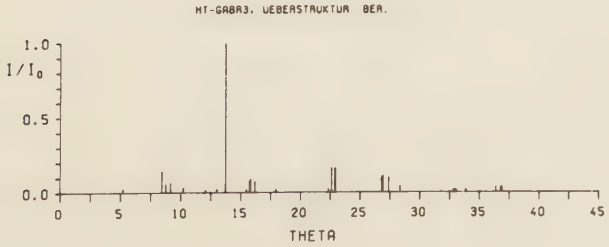

ALPHA INI3 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


ALPHA INI3 BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

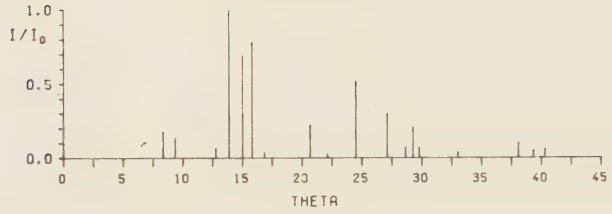

TT-GABA3 EXP.
1.0
I I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


HT-GABA3 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

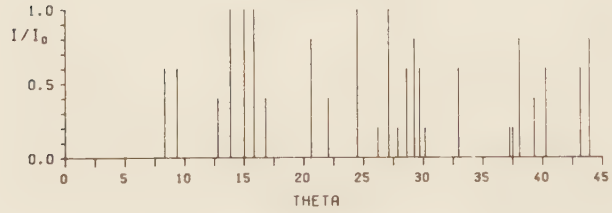

HT-GABA3. SUBZELLE BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


HT-GABA3. UEBERSTRUKTUR BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

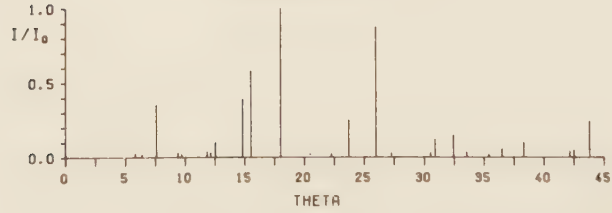
ALPHA AL253 EXP.



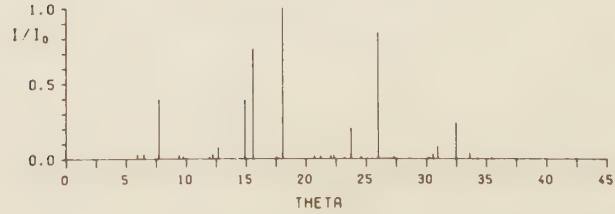
ALPHA AL253 NACH FLAHAUT (1952)

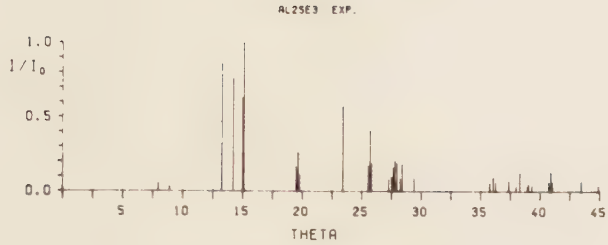


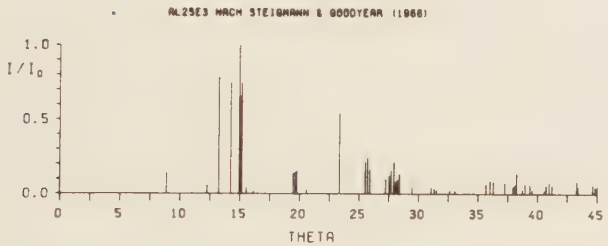
TETRAGONALES AL253 EXP.

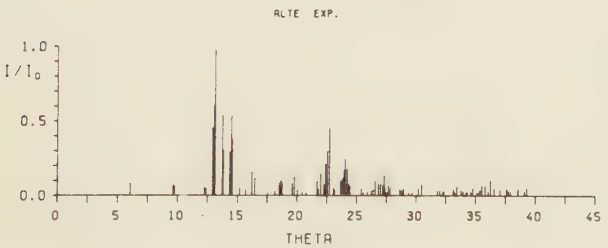


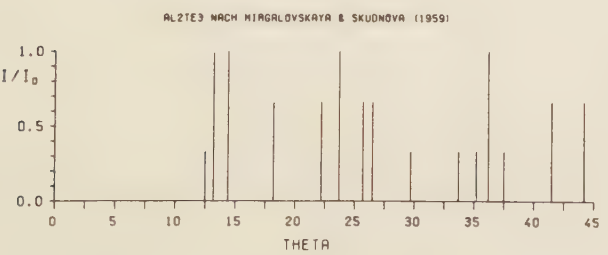
TETRAGONALES AL253 NACH DONOHUE (1970)

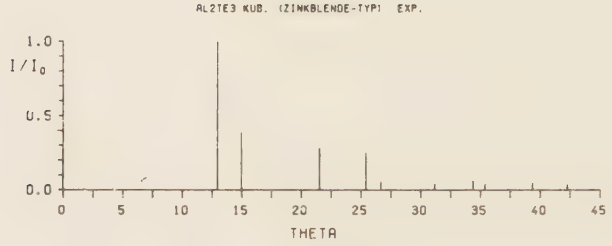


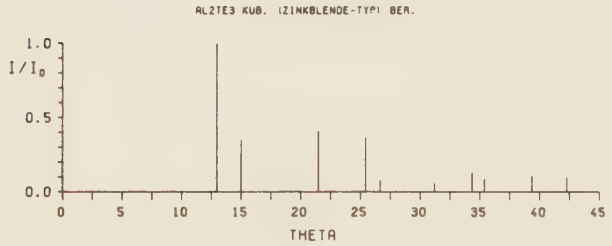

AL2SE3 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

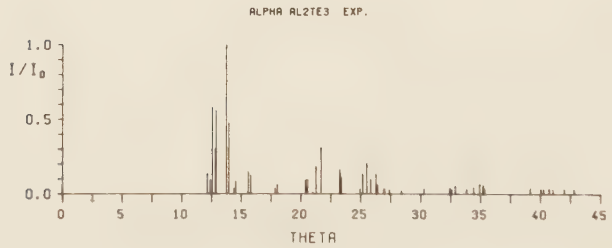

AL2SE3 NACH STEIGMANN & GOODYEAR (1968)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

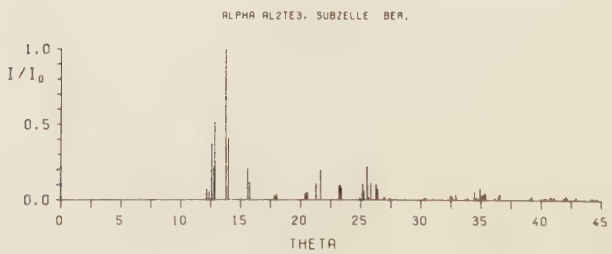

ALTE EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

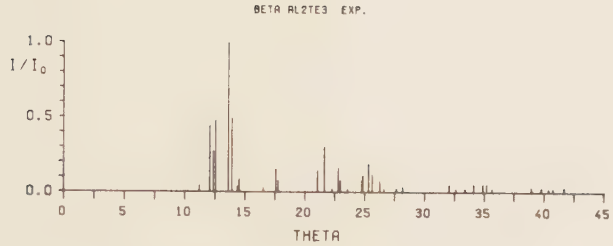

AL2TE3 NACH MIAGALOVSKAYA & SKUDNOVA (1959)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

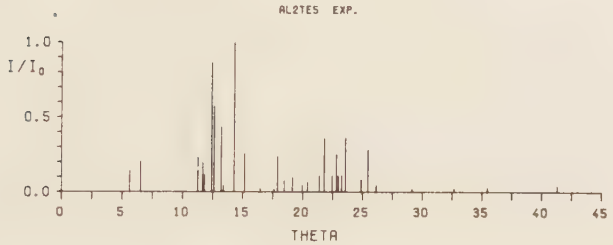

AL2TE3 KUB. (ZINKBLENDE-TYP) EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

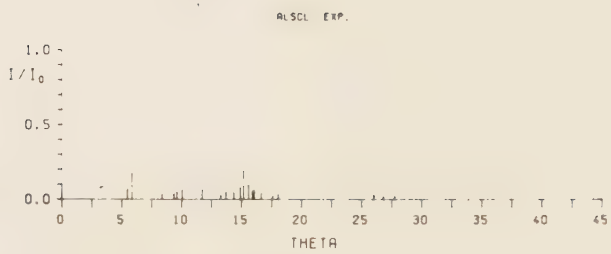

AL2TE3 KUB. (ZINKBLENDE-TYP) BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

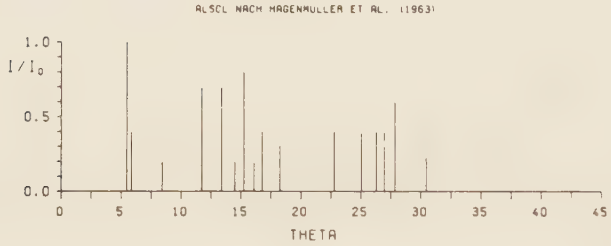

ALPHA AL2TE3 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

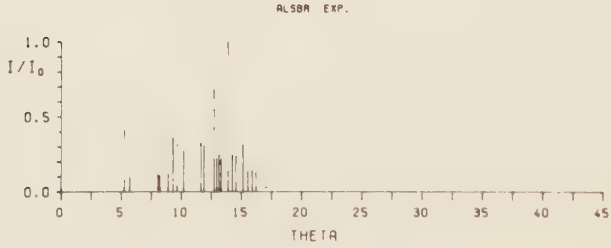

ALPHA AL2TE3. SUBZELLE BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

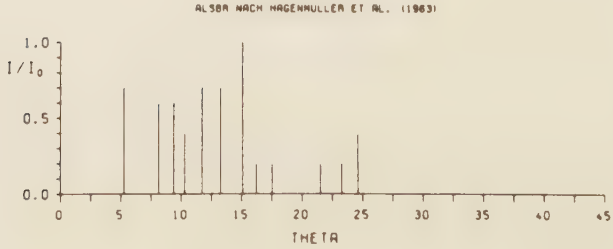

BETA AL2TE3 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


AL2TE5 EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

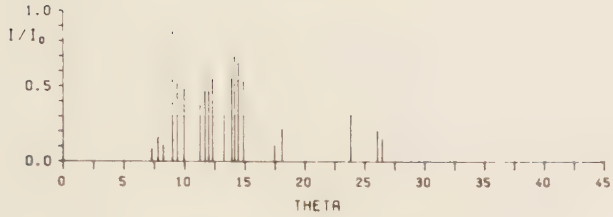

ALSCL EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


ALSCL NACH HAGENMULLER ET AL. (1963)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

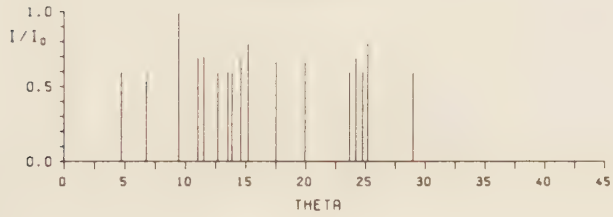

ALSBA EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA


ALSBA NACH HAGENMULLER ET AL. (1963)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45
THETA

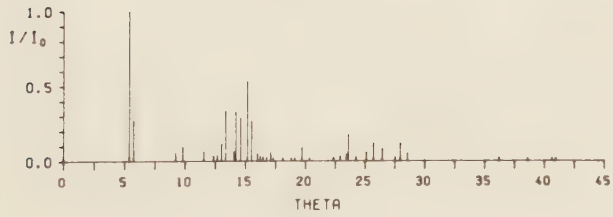
ALSI EXP.



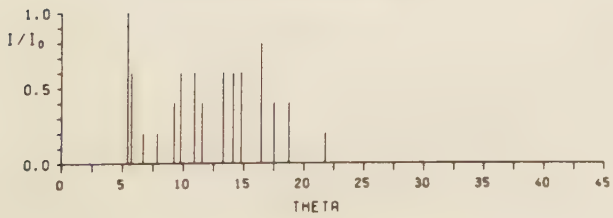
ALSI NACH HAGENMULLER ET AL. (1963)

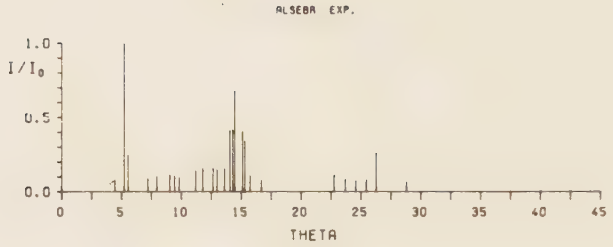


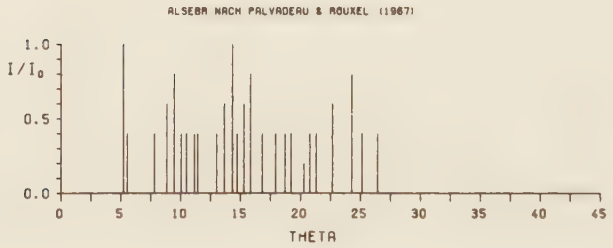
ALSECL EXP.

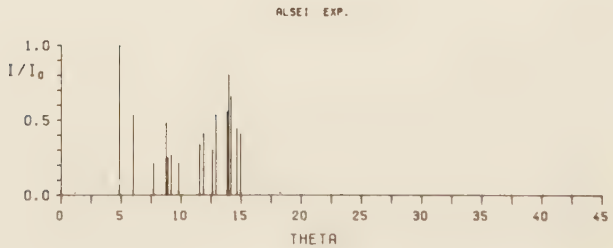


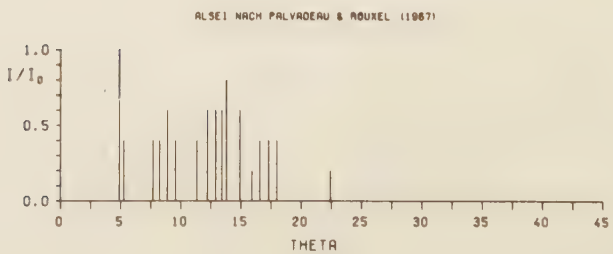
ALSECL NACH PALVADEAU & ROUXEL (1967)

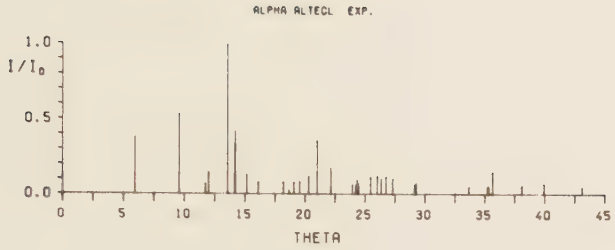


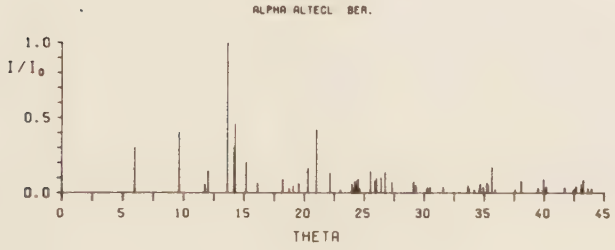

ALSEBA EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

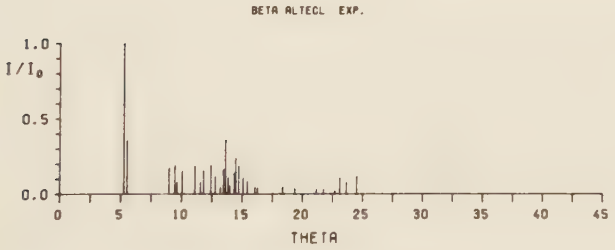

ALSEBA NACH PALVADEAU & ROUXEL (1987)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

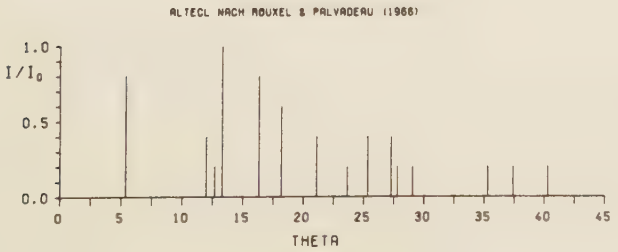

ALSEI EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


ALSEI NACH PALVADEAU & ROUXEL (1987)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

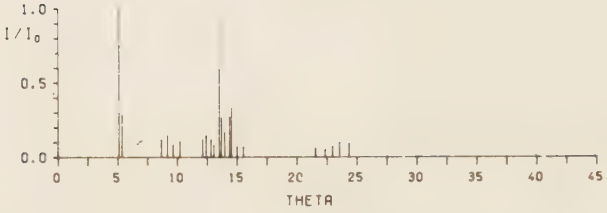

ALPHA ALTECL EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


ALPHA ALTECL BER.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

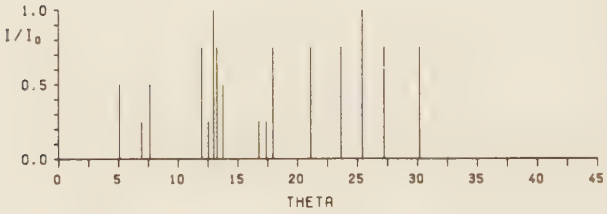

BETA ALTECL EXP.
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA


ALTECL NACH ROUXEL & PALVADEAU (1968)
1.0
I/I0
0.5
0.0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
THETA

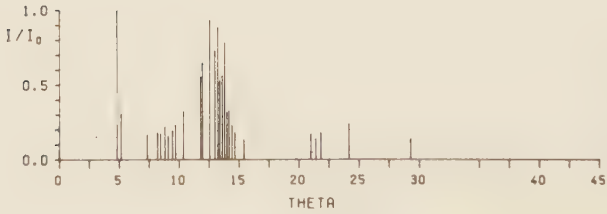
ALTEBA EXP.



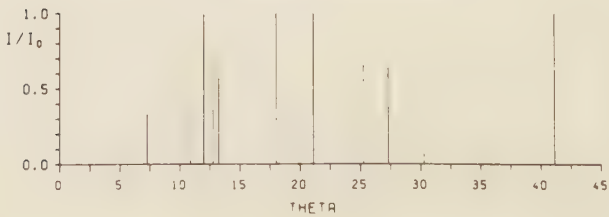
ALTEBA NACH ROUXEL & PALVADEAU (1966)



ALTEI EXP.



ALTEI NACH ROUXEL & PALVADEAU (1966)



6.6 Literaturverzeichnis

F. Alapini, J. Flahaut, M. Guittard, S. Jaulmes
& M. Julien - Pouzol (1979)
J. Solid State Chem. 38 , 309 - 19
" Systeme Gallium - Tellure
Diagrammes de phases, étude structurale de GaTe, Ga_2Te_5 et de Ga_2SnTe_{10} "

S.M. Arkhipov, T.V. Revzina & V.I. Mikheeva (1970)
Russ. J. Inorg. Chem. 15(12) , 1765
" The $AlCl_3$ - AlI_3 and $AlBr_3$ - AlI_3 systems "

A. v. Bartal (1907)
Z. anorg. allg. Chem. 55 , 152 - 58
" Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide "

I.R. Beattie, T. Gilson & G.A. Ozin (1968)
J. Chem. Soc. (A) , 813 - 15
" The vibrational spectra of Al_2Br_6 , Al_2I_6 , Ga_2Br_6 , Ga_2I_6 and In_2I_6 "

R.W. Berg, S. v. Winbush & N.J. Bjerrum (1980)
Inorg. Chem. 19 , 2688 - 698
" Negative oxidation states of the chalcogens in molten salts.
1. Raman spectroscopic studies on aluminum chlorosulfides formed in chloride and chloroaluminate melts and some related solid and dissolved compounds "

P. Blees (1982)
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf
" Festkörper- und strukturchemische Untersuchungen an AlI_3 ,
GaI_3 und InI_3 "

W. Biltz & A. Voigt (1923)
Z. anorg. allg. Chem. 126 , 39 - 53
" Die Abnahme der Leitfähigkeit von Aluminiumchlorid in der Schmelze und die Eigenschaften der Aluminiumhalogenide "

G. Brauer (1975)
" Handbuch der präparativen anorganischen Chemie "
Ferd. Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage

D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese & W. Osswald (1985)
J. Appl. Cryst., 18 , 316 - 19
" Programmed crystal growth on the diffractometer with focussed heat radiation "

B. Buss & B. Krebs (1971)
Inorg. Chem. 10(12) , 2795 - 800
" The crystal structure of tellurium tetrachloride "

S.M. Chernykh & V.V. Safanov (1978)
Russ. J. Inorg. Chem. 23(3) , 465 - 66
" Reactions in the Te - InI and In_2Te_3 - InI_3 systems "

M. Chikashige & T. Aoki (1917)
Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. 2 , 249 - 54
" Metallographische Untersuchungen über das System von Aluminium und Selen "

M. Chikashige & J. Nose (1917)
Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. 2 , 227 - 32
" Metallographische Untersuchungen über das System von Tellur und Aluminium "

J.D. Corbett & N.W. Gregory (1953)
J. Chem. Soc. 75 , 5238 - 42
" The Al_2Br_6 - HCl - Al_2Cl_6 - HBr and Al_2Br_6 - Al_2Cl_6 systems and mixed halide intermediates "

P.C. Donohue (1970)
J. Solid State Chem. 2 , 6 - 8
" High pressure spinel type Al_2S_3 and $MnAl_2S_4$ "

A.G. Dudareva, Yu.E. Bogatov, E.V. Galenko, A.K. Molodkin
& V.Ya. Lityagov (1975)
Russ. J. Inorg. Chem. 20(10) , 1586 - 87
" The $InBr_3$ - $AlBr_3$, $InBr_3$ - $SnBr_2$ and $InBr_3$ - $TeBr_4$ systems "

A.G. Dudareva, A.K. Molodkin, Ezzakiel Uipe Nova
& Mohammed Rabbani (1977)
Russ. J. Inorg. Chem. 22(8) , 1552 - 53
" The $GaCl_3$ - GaI_3 and $GaBr_3$ - GaI_3 systems "

P.I. Fedorov & V.N. Fadeev (1964)
Russ. J. Inorg. Chem. 9(2) , 207 - 9
" Equilibrium diagram of the In - $InCl_3$ system "

P.I. Fedorov & N.S. Malova (1975)
Russ. J. Inorg. Chem. 20(8) , 1265 - 66
" The red modification of indium(III) iodide "

D. Fenske & H.G. v. Schnering (1983)
Private Mitteilung

D. Ferro, B.M. Nappi, G. Balducci & V. Piacente (1980)
Thermochimica Acta 35 , 35 - 41
" A vaporisation study of Al_2Te_3 "

J. Flahaut (1952)
Ann. chim. (Paris) 7 , 632 - 96
" Contribution à l'étude du sulfure d'aluminium "

T. Førland, J. Gomez, S.K. Ratkje & T. Østvold (1974)
Acta Chem. Scand. A28 , 226 - 28
" Measurements of phase equilibria in the aluminium - aluminium sulfide system "

H. Gerding & E. Smit (1942)
Chem. Zentr. I. 9.
" Die Ramanspektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums "

S. Gerlach, W. Hönle & A. Simon (1982)
Z. anorg. allg. Chem. 486 , 7 - 21
" Eigenschaften und Strukturen reduzierter Galliumiodide : Ga_2I_4 und Ga_2I_3 "

J. Goodyear & G.A. Steigmann (1963)
Acta Cryst. 16 , 946
" The crystal structure of α - Ga_2S_3 "

N.N. Greenwood & I.J. Worrall (1957)
J. Nucl. Chem. 3 , 357 - 64
" Ionic and covalent forms of the gallium trihalides "

H.J.S. Gynane & I.J. Worrall (1973)
Inorg. Nucl. Chem. Letters 9 , 903 - 5
" The red form of indium(III) iodide "

H. Haeuseler, A. Cansiz & H.D. Lutz (1981)
Z. Naturforsch. 36b , 532 - 34
" Zur Kenntnis des Aluminiumsulfids : α - Al_2S_3 und Al_2S_3 (tetrag.) "

P. Hagenmuller, J. Rouxel, J. David, A. Colin & B. Le Neindre (1963)
Z. anorg. allg. Chem. 323 , 1 - 12
" Darstellung und Eigenschaften der Aluminium - Oxid- und -Thio-halogenide. Erzeugung eines Oxid- und Thioamids "

H. Hahn & W. Klingler (1949)
Z. anorg. allg. Chem. 259 , 135 - 42
" Über die Kristallstrukturen von Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 und Ga_2Te_3 "

W.C. Hamilton (1965)
Acta Cryst. 18 , 502
" Significance tests of the crystallographic R factor "

R.L. Harris, R.E. Wood & H.L. Ritter (1951)
J. Am. Chem. Soc. 73 , 3151 - 55
" The structure of liquid aluminium chloride "

J.H.C. Hogg & H.H. Sutherland (1976)
Acta Cryst. B32 , 2689 - 90
" Indium telluride "

W. Hönle (1985)
Max Planck Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
Private Mitteilung

International Tables for X - Ray Crystallography (1969)
Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham

J.A.A. Ketelaar, C.H. Mac Gillavry & P.A. Renes (1947)
Rec. Trav. chim. Pays - Bas 66 , 501 - 12
"The crystal structure of aluminium chloride "

W. Kleber (1969)
" Einführung in die Kristallographie "
VEB Verlag Technik, Berlin

W. Klemm (1926)
Z. anorg. allg. Chem. 152 , 252
" Messungen an Indiumhalogeniden. I. "

W. Klemm & W. Tilk (1932)
Z. anorg. allg. Chem. 207 , 161
" Beiträge zur Kenntnis der Verbindungen des Galliums und Indiums. V. Die Eigenschaften der Galliumtrihalogenide "

W. Klemm, K. Geiersberger, B. Schaeler & H. Mindt (1948)
Z. anorg. allg. Chem. 255 , 287 - 93
" Niedere Chalkogenide des Aluminiums "

R. Kniep & A. Schaefer (1975)
Chem. Exp. Didakt. 1 , 153 - 58
" Differenzthermoanalyse - ein selbstzubauendes Meßsystem als Zugang zu der Festkörperchemie "

R. Kniep & A. Wilms (1980)
Mat. Res. Bull. 15 , 763 - 70
" Phase relations in the $InBr_3$ - In_2Te_3 system and the crystal structure of InTeBr "

R. Kniep, A. Wilms & H.J. Beister (1981)
Z. Naturforsch. 36b , 1520 - 25
" Phasenbeziehungen in den Systemen In_2X_3 - InY_3 sowie Strukturbeziehungen, Kristallzucht und optische Absorption von InXY (X = Se, Te ; Y = Cl, Br, I) "

R. Kniep, P. Blees & W. Poll (1982)
Angew. Chem. 94 , 370 ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21 , 386
" Kristallstrukturen von AlI_3 und InI_3 - Isotypiebeziehung AlI_3/SO_3 "

R. Kniep, A. Wilms & H.J. Beister (1983)
Mat. Res. Bull. 18 , 615 - 20
" Phase relations in Ga_2X_3 - GaY_3 systems (X = Se, Te ; Y = Cl, Br, I) - crystal growth, structural relations and optical absorptions of intermediate compounds GaXY "

R. Kniep & P. Blees (1984)
Angew. Chem. 96 , 782 - 83 ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 23 , 799
" Rotes α - Indium(III) - iodid "

R. Kniep & W. Welzel (1985)
Z. Naturforsch. 406 , 26 - 31
" Phasenbeziehungen und intermediäre Verbindungen in Systemen GaX_3 - Ga_2S_3 und InX_3 - In_2S_3 (X = Cl, Br, I) "

Lin Zhengyan, H. Janssen, R. Mattes, H. Schnöckel & B. Krebs (1984)
Z. anorg. allg. Chem. 513 , 67 - 77
" Schwingungsspektren und Versuche zur Strukturbestimmung von Aluminiumsulfidhalogeniden und Aluminiumselenidhalogeniden, AlSX und AlSeX mit X = Cl, Br, I "

M.S. Mirgalovskaya & E.V. Skudnova (1959)
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Tekh. Nauk, Met. i Toplivo
No. 4, 148 - 52
" The structure and properties of Al_2Te_3 "

W. Morawietz, H. Morawietz & G. Brauer (1962)
Z. anorg. allg. Chem. 316 , 220 - 30
" Das Zustandsdiagramm der Indiumbromide "

B. Morosin & A. Narath (1964)
J. Chem. Phys. 40(7) , 1958 - 67
" X - ray diffraction and nuclear quadrupol resonance studies of chromium trichloride "

E. Mooser & W.B. Pearson (1957)
J. Chem. Phys. 26 , 893 - 99
" Recognition and classification of semiconducting compounds with tetrahedral sp^3 bonds "

A.P. Palkin & N.V. Ostrikova (1962)
Russ. J. Inorg. Chem. 7(11) , 1369 - 70
" Fusion diagram in the $AlCl_3$ - $GaCl_3$ system "

P. Palvadeau & J. Rouxel (1967)
Bull. Soc. Chim. Fr. 8 , 2698 - 702
" Préparation, étude chimique et structurale des séléniohalogénures d'aluminium, AlSeX "

G. Parthasarathy & E.S.R. Gopal (1984)
J. Mater. Sci. Lett. 3 , 756 - 58
" Study of phase separation and two stage crystallisation in $Al_{23}Te_{77}$ glass "

L. Pauling (1962)
" Die Natur der chemischen Bindung "
Verlag Chemie, Weinheim

J. Peters & B. Krebs (1982)
Acta Cryst. B38 , 1270
" Silicon disulfide and silicon diselenide : a reinvestigation "

K. Ploog, W. Stetter, H. Nowitzki & E. Schönherr (1976)
Mat. Res. Bull. 11 , 1147 - 54
" Crystal growth and structure determination of silicon telluride Si_2Te_3 "

N.A. Pusin & J. Makuc (1938)
Z. anorg. allg. Chem. 237 , 177 - 82
" Die Schmelzdiagramme binärer Mischungen der Halogenide des Schwefels, Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts, Zinns und Aluminiums "

K.J. Range & H.J. Hübner (1973)
Z. Naturforsch. 28b , 353 - 55
" Kubische Hochdruckphasen des Al_2S_3 und Al_2Se_3 mit Defekt - Spinell-struktur "

P.A. Renes & C.H. Mac Gillavry (1945)
Rec. Trav. chim. Pays - Bas 64 , 275 - 83
" The crystal structure of aluminium bromide "

G. Roos, G. Eulenberger & H. Hahn (1973)
Z. anorg. allg. Chem. 369 , 284 - 96
" Die Kristallstruktur von InTeCl; ein neuer defekttetraedrischer Strukturtyp "

J. Rouxel & P. Palvadeau (1966)
Bull. Soc. Chim. Fr. 6 , 2044 - 46
" Sur une nouvelle famille de composés de l'aluminium : les tellurohalogénures AlTeX "

H. Said, R. Chastel, C. Bergman & R. Castanet (1981)
Z. Metallk. 72(5) , 360 - 65
" Thermodynamic investigation on Al - Te alloys by differential thermal analysis and Knudsen - cell mass - spectrometry "

K. Sasváry (1957)
Acta Phys. Hung. 9 , 195 - 201
" On the crystal structure of $AlCl_3$ "

G. Sawitzki, D. Müller & H. Hahn (1980)
Mat. Res. Bull. 15 , 753 - 62
" Die Kristallstruktur von InTeI und InSeI "

K.N. Semenenko & T.N. Naumova (1964)
Russ. J. Inorg. Chem. 9(6) , 718 - 22
" The structure and certain properties of aluminium halides "

A. Simon (1971)
J. Appl. Cryst. 4 , 138
" Untersuchungen mit einer neuen Röntgenkamera : Phasenumwandlung in festem Bromwasserstoff "

H. Schäfer, G. Schäfer & A. Weiss (1963)
Z. anorg. allg. Chem. 325 , 77 - 88
" Zur Kenntnis von kubischen Aluminiumsulfid "

A. Schneider & G. Gattow (1954)
Z. anorg. allg. Chem. 277 , 49 - 59
" Beitrag zum System Aluminium - Selen "

G.A. Steigman, H.H. Sutherland & J. Goodyear (1965)
Acta Cryst. 19 , 967
" The crystal structure of ß - In_2S_3 "

G.A. Steigman & J. Goodyear (1966)
Acta Cryst. 20 , 617 - 19
" The crystal structure of Al_2Se_3 "

D.P. Stevenson & V. Schomaker (1942)
J. Am. Chem. Soc. 64 , 2514
" Note on structures of gallium and indium trihalides "

D.H. Templeton & G.F. Carter (1954)
J. Phys. Chem. 58 , 940 - 44
" The crystal structure of yttrium trichloride and similar compounds "

S.C. Wallwork & I.C. Worrall (1965)
J. Chem. Soc. 2 , 1816 - 20
" The structure of gallium trichloride "

W. Welzel (1983)
Diplomarbeit, Universität Düsseldorf
" Festkörper- und strukturchemische Untersuchunge an Sulfidhalogeniden des Galliums und Indiums "

A. Wilms & R. Kniep (1981)
Z. Naturforsch. 36b , 1658 - 59
" GaTeCl - eine Tetraederschichtstruktur mit Ga - Te - Verknüpfungen des schwarzen Phosphors "

A. Wilms (1981)
Dissertation, Universität Düsseldorf
" Untersuchungen zu Chalkogenidhalogeniden der Elemente Gallium, Indium und Thallium "

J.W. Wilson & I.J. Worrall (1968)
J. Chem. Soc. (A) , 316
" Thermochemistry of aluminium halide - pyridine complexes "

Herrn Prof. Dr. R. Kniep gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Dissertation, seine großzügige wissenschaftliche und persönliche Unterstützung und stete Anteilnahme am Fortgang der Arbeit.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. D. Mootz für die Bereitstellung von Institutsmitteln sowie seine Diskussionsbereitschaft zu Problemen der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. H. Wunderlich und Herrn Dr. W. Poll danke ich für ihre hilfreichen Hinweise zur Röntgenstrukturanalyse.

Allen denen, die zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich ebenfalls danken, vor allem Herrn A. Schaefer und Herrn P. Roloff für ihre Unterstützung bei apparativen und analytischen Problemen und Frau A. van Schoonderwaldt für die Anfertigung der Fotoarbeiten.

Mein Dank gilt weiterhin dem Max - Planck - Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, vor allem Herrn Dr. K. Peters für die Unterstützung bei der Röntgenstrukturanalyse von α - Al_2Te_3 .

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Lebenslauf

Geburtstag	27. Oktober 1952
Geburtsort	Köln
Eltern	Selbstständiger Kaufmann Helmut Blees und Ehefrau Christel Blees geb. Liermann
Schulbildung	
1959 - 1963	Kath. Volksschule Sürth b. Köln
1963 - 1970	Math. naturwiss. Humboldt - Gymnasium, Köln
1970 - 1973	Wirtschaftswiss. Humboldt - Gymnasium, Köln
1973 - 1974	Ableistung der Wehrdienstzeit
Studium	
1974 - 1982	Chemiestudium an der Universität Düsseldorf
1978	Diplom - Vorprüfung
1981	Diplomprüfung Diplomarbeit an dem Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie unter der Leitung von Prof. Dr. R. Kniep mit dem Thema " Festkörper- und strukturchemische Untersuchungen an AlI_3 , GaI_3 und InI_3 "
seit 1982	Anfertigung der vorliegenden Dissertation und wiss. Mitarbeiter

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606